Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Über das Verhalten der Nitrochinaldine gegen einige Aldehyde.
Über das Para-Methyl-Hydrobenzazoïn.

Inaugural - Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königlichen Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

Freitag, den 10 Februar 1905, mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Albert Schmidt
aus Haynau.

ACAD. LUGDBAT. BIBL.

Opponenten:

Herr Dr. phil. **Kurt Bartsch,**
Assistent am landw.-technologischen Institut der Universität,
Herr cand. chem. **Hermann Matschke.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann
1905

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1903/04 und im Sommer-Semester 1904 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. Ladenburg

für die vielseitige Anregung und Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit, sowie für das mir entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch Herrn

Privatdozenten Dr. W. Herz

danke ich für die mir jederzeit liebenswürdig gegebenen Ratschläge.

Zu ganz besonderem Danke fühle ich mich den Herren

Prof. Dr. C. Hintze

und

Prof. Dr. F. Frech

verpflichtet, deren ausserordentliches Wohlwollen und deren Anregung und Förderung meiner Studien mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben werden.

Ebenso spreche ich den Herren

Dr. G. Baumann

und

Dr. K. Bartsch

für das Interesse, dass sie mir stets bewiesen, sowie für ihre stete Liebenswürdigkeit zu jeder Zeit meinen wärmsten Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543101_0119

Im Jahre 1877 teilte der Kolorist Prud' Homme[1]) mit, dass Nitroalizarin beim Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure einen blauen Farbstoff gäbe. Hierdurch angeregt, gelang es Brunk im folgenden Jahre, dieses „Alizarinblau" zu isolieren und nach einem technisch verwertbaren Verfahren durch Einwirkung eines Gemisches von Glycerin und Schwefelsäure bei höherer Temperatur auf Alizarin und Nitroalizarin darzustellen. Die gleichzeitig begonnene wissenschaftliche Untersuchung dieses Farbstoffes durch Gräbe[2]), führte diesen zu der Annahme, dass das Glycerin beim Erhitzen mit Nitroalizarin und Schwefelsäure nicht nur reduzierend wirke, sondern gleichzeitig eine höchst wunderbare Synthese veranlasse, die sich durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Nitroalizarin}}{C_{14}H_7O_4(NO_2)} + \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} = C_{17}H_9NO_4 + 3H_2O + O_2$$

ausdrücken lasse. Auch müsse, behauptete Gräbe weiter, dieser entstandene Körper

$$C_{17}H_9NO_4$$

chinolinartiger Natur sein, da er bei der Destillation mit Zinkstaub keinen Kohlenwasserstoff, sondern Anthrachinolin liefere.

Hierdurch wurde Skraup[1]) veranlasst, die kondensierende Wirkung der Schwefelsäure bei Gegenwart von Glycerin

---

[1]) Ber. 11, 522.

[2]) Ber. 11, 1646. 12, 1416. — A. 201, 333.

auf den einfachsten Nitrokörper, das Nitrobenzol, zu untersuchen. Denn, war Gräbes Annahme richtig, sind Alizarinblau, sowie das aus diesem entstehende Anthrachinolin wirklich als dem Chinolin verwandte Körper aufzufassen, dann musste unter analogen Verhältnissen Nitrobenzol Chinolin liefern und ebenso substituierte Nitrobenzole die entsprechenden Chinolinderivate. Nach dem Brunk'schen Verfahren wird, wie aus obiger Gleichung zu ersehen ist, Sauerstoff frei, der wie auch Gräbe hervorhebt, auf die Reaktion durch Bildung braungefärbter Nebenprodukte störend einwirkt. Skraup suchte nun diesen frei werdenden Sauerstoff zu binden, indem er seinem Kondensationsgemisch etwas leicht Oxydierbares hinzufügte. Als solches wählte er das entsprechende Amidoderivat, das Anilin, da dieses zugleich seinerseits unter Wasserstoffaustritt dabei in Chinolin übergehen konnte, sodass also die zwei Reaktionsgleichungen:

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C_6H_5NO_2} + \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} = \underset{\text{Chinolin.}}{C_9H_7N} + 3H_2O + O_2$$

$$\underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5NH_2} + \underset{\text{Glycerin.}}{C_3H_8O_3} = \underset{\text{Chinolin.}}{C_9H_7N} + 3H_2O + H_2$$

in der dritten:

$$2C_6H_7N + C_6H_5NO_2 + 3C_3H_8O_3 = 3C_9H_7N + 11H_2O$$

sich gewissermassen gegenseitig ergänzten. In der Tat zeigten zahlreiche Versuche Skraups[2]), dass unter den angedeuteten Verhältnissen die Reaktionen in erwünschtem Sinne verlaufen und damit Graebe's Anschauung über die Natur des Alizarinblaus als feststehend betrachtet werden kann.

Wahrscheinlich ist der Vorgang[3]) so aufzufassen, dass zunächst unter dem Einfluss der als Kondensationsmittel Anwendung findenden Schwefelsäure das Glycerin in Akroleïn

---

[1]) M. Ch. 2, 141.
[2]) Ber. 13, 2086. 14, 1002. R.
[3]) Ber. 13, 911. Handwörterbuch Ladenburg II, 536.

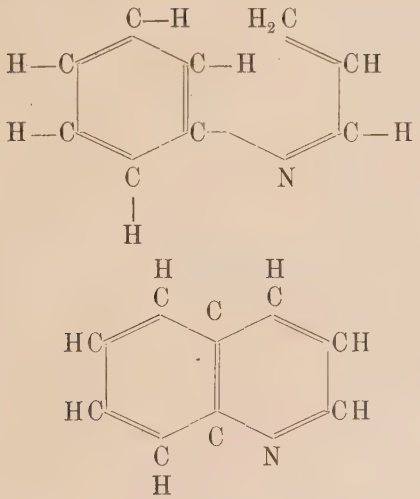
übergeht, welches mit dem Anilin zu Acroleïnanilin zusammentritt; aus diesem spaltet sich dann Wasserstoff ab unter Schliessung des Chinolinringes.

Die Bildung von Chinolin aus Anilin und Glycerin verläuft hiernach folgendermassen:

I. $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2OH = CH_2 = CH \cdot CHO + 2H_2O$

II. $C_6H_5NH_2 + CH_2 = CH \cdot CHO = H_2O + C_6H_5N = CH \cdot CH = CH_2$

III.



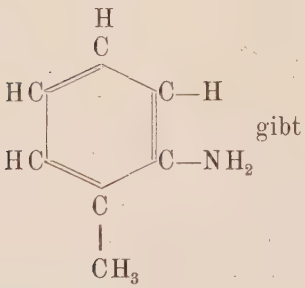
Wunderbarerweise fand Skraup, dass das Nitrobenzol durch den abegespaltenen Wasserstoff nicht, oder unter bestimmten Verhältnissen nur ganz nebenbei in Anilin verwandelt wird. Das Nitrobenzol beteiligt sich daher an der Kondensation nicht als Oxydationsmittel, sondern kann nur als Sauerstoffüberträger wirken. Es ist also auch nicht nötig, wie auch La Coste[1]) beweist, bei der Darstellung von Chinolinderivaten jeweils das dem Amin entsprechende Nitroderivat anzuwenden, sondern es genügt die Zugabe von Nitrobenzol, Nitrophenol oder Pikrinsäure, ein Umstand, der praktisch sehr ins Gewicht fällt, da andernfalls die Darstellung kompliziert zusammengesetzter Nitroverbindungen

[1]) Ber. 15, 558.

mit bestimmter Stellung der Gruppen oft eine schwierige Aufgabe ist. Die Skraup'sche Methode ist einer ausserordentlich vielseitigen Anwendung fähig. Abgesehen davon, dass nicht nur die Homologen des Anilins, sondern auch substituierte Aniline verschiedenster Art, wie Halogen-, Nitroaniline, Aminocarbonsäuren, -sulfosäuren, -phenole u.s.w. die entsprechend substituierten Chinoline liefern, sind auch die Amidoverbindungen anderer aromatischer Kerne, wie des Naphtalins, Anthracens, des Chinolins selbst u. s. w. zu einem analogen Ringschluss befähigt, so dass auf diese Weise die verschiedensten kondensierten Chinoline dargestellt worden sind, wie aus nachfolgender Liste zu ersehen ist.

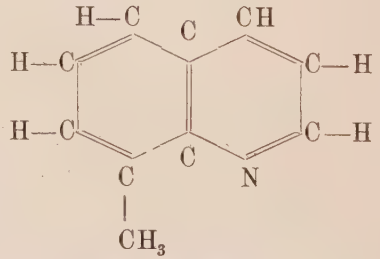
Was die Struktur der Chinoline betrifft, so gelten hierfür folgende Regeln:

Die Stellung der Substituenten ist eindeutig bestimmt, wenn man von ortho- oder para-substituierten Derivaten der Anilinreihe ausgeht; z. B.

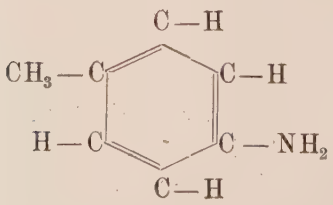


o-Toluidin

gibt

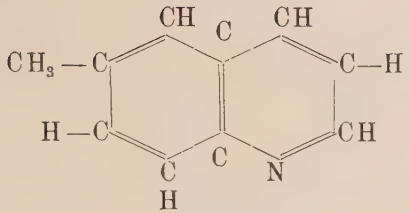


o-Methylchinolin



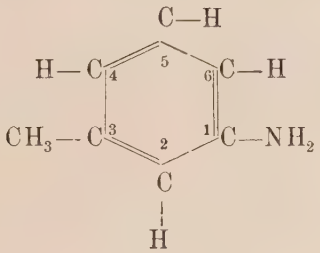
gibt

p-Toluidin

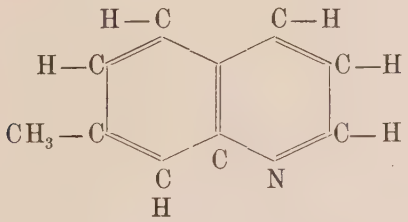


p-Methylchinolin

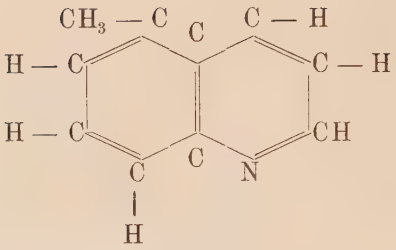
Anders verhält es sich bei den Metaderivaten. Hier lassen sich von vornherein zwei verschiedene Chinoline — meta- und anasubstituierte — voraussehen, die häufig auch tatsächlich nebeneinander entstehen. Beim meta-Toluidin z. B.



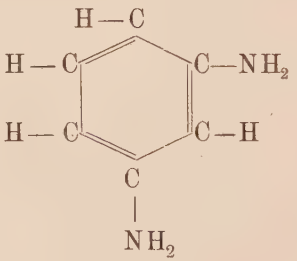
kann die Anlagerung des Pyridinringes nach dem ortho-Kohlenstoffatom (6) erfolgen, dann erhält man das meta-Methylchinolin:



oder die Bindung geschieht nach dem ortho-Kohlenstoffatom (2), dann bekommt man das ana-Methylchinolin:

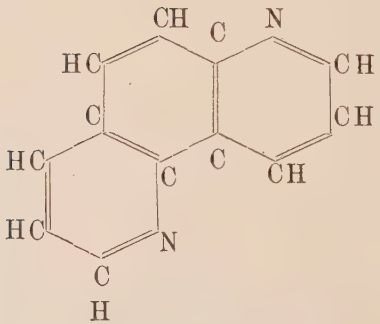


Aus den Phenylendiaminen[1]) erhält man im allgemeinen keine Amidochinoline, sondern, indem eine zweimalige Schliessung des Chinolinringes eintritt, Basen von phenanthrenartiger Struktur, Phenanthroline. Nur dann tritt bloss die eine von beiden Amidogruppen eines Diamins in Reaktion, wenn durch zweimalige Ringschliessung eine Base vom Typus des Anthracens entstehen müsste, also eine Anordnung der Atome, welcher uns nicht weiter bekannte Hindernisse entgegenstehen.



gibt

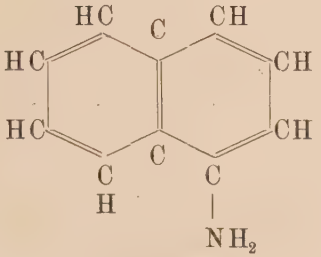
m-Phenylendiamin.



Phenanthrolin

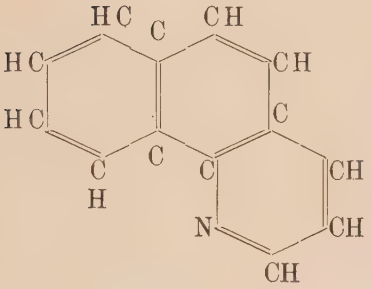
[1]) Ber. 15, 894. Ber. 15, 2378, R.

α-Naphtylamine[1]) liefern nur Chinoline von phenanthrenartiger Struktur:



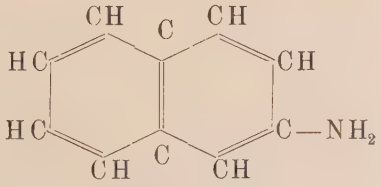
gibt

α-Naphtylamin.



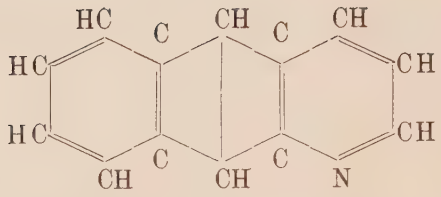
α-Naphtochinolin.

während bei β-Naphtylaminen zwei Isomere zu erwarten sind, deren Ringe der Anthracenreihe bezw. der Phenanthrenreihe angehören. —

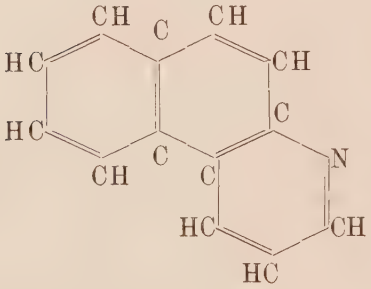


α-Naphtylamin.

[1]) M. Ch. 1883, 436. Handwörterbuch Ladenburg II, 587.



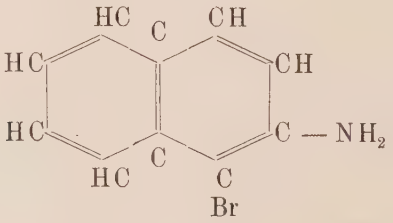
β-Naphtochinolin der Anthracenreihe



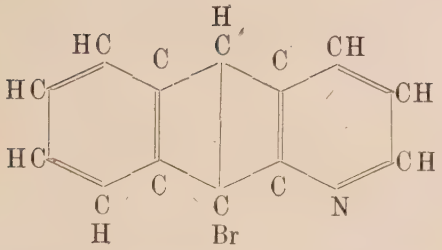
β-Naphtochinolin der Phenanthrenreihe.

In Wirklichkeit entstehen aber nur die letzteren.

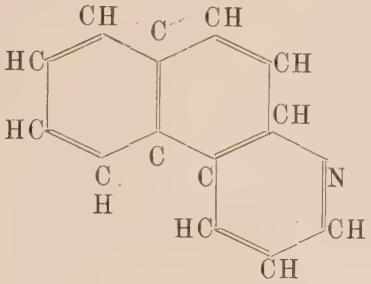
Sogar dann, wenn ein eingelagerter Substituent der Bildung eines Ringes vom Phenanthrentypus im Wege steht während ein solcher vom Anthracentypus ohne Hindernis sich bilden könnte, wird unter Verdrängung des Substituenten ein Phenanthrenring erzeugt.



(1, 2) Bromnaphtylamin liefert nicht:



Bromnaphtochinolin vom Anthracentypus, sondern



β-Naphtochinolin.

Uebersichtstabelle über hergestellte Chinolinderivate.

Verfasser	aromatisches Amin	Chinolinderivat	Literatur
Skraup	o-Toluidin	o-Toluchinolin	Ber: 14, 1003
Skraup	p-Toluidin	p-Toluchinolin	„ 15, 893
Skraup Brunner	m-Toluidin	Gemisch von m- und ana-Toluchinolin	Ber. 15, 893 „ 15, 2255 R. „ 19, R. 442
Skraup Cobenzl	α-Naphtylamin	α-Naphtochinolin	Ber. 14, 1004 R. „ 16, 2307

Verfasser	aromatisches Amin	Chinolinderivat	Literatur
Skraup Cobenzl	β-Naphtyl-amin	β-Naphto-chinolin	Ber. 15, 896 „ 16, 2306
Skraup	o- resp. p- resp. m-Amidophenol	o- resp. p- resp. m-Oxy-chinolin	Ber. 15, 893
Berend	α-o-Xylidin	α-o-Xylo-chinolin	Ber. 17, 1489
Berend	α-m-Xylidin	m-Xylo-chinolin	Ber. 17, 2716
La Coste Sorger	p-Amido-diphenyl	p-Phenyl-chinolin	Ber. 15, 562 „ 18, R. 628 A. 230, 8
La Coste Sorger	o-Amido-diphenyl	o-Phenyl-chinolin	A. 230, 39
Lellmann Alt	p-Xylidin	o-ana-Di-methyl-chinolin	A. 237, 308 Ber. 20, R. 169
Berend	Pseudo-cumidin	(1. 3. 4.) Trimethyl-chinolin	Ber. 18, 376
La Coste	o-Nitranilin	o-Nitro-chinolin	Ber. 16, 673
Claus Stiebel	m-Nitranilin	Phenanthrolin neben m-Nitro-chinolin	Ber. 20, 3095
Bornemann	p-Nitranilin	p-Nitrochino-lin neb. Pseudo-phenantrolin	Ber. 19, 2377

Verfasser	aromatisches Amin	Chinolinderivat	Literatur
La Coste	p-Chloranilin	p-Chlor-chinolin	Ber. 15, 559
La Coste Bodewig	m-Chlor-anilin	Gemisch v. m- und ana-Chlor-chinolin	Ber. 17, 926 „ 18, 2940
Claus Tornier	o-Bromanilin	o-Brom-chinolin	Ber. 20, 2877
La Coste Claus Tornier	p-Brom-anilin	p-Brom-chinolin	Ber. 15, 557 „ 20, 2874
Claus Vis	m-Brom-anilin	Gemisch v. m- u. ana-Brom-chinolin	J. pr. 38, 387
La Coste	α-m-Dichlor-anilin	(1.—3.) Dichlor-chinolin	Ber. 15, 561
La Coste	p-Dichlor-anilin	(1.—4.) Dichlor-chinolin	Ber. 15, 561
Metzger	p-Dibrom-anilin	(1.—4.) Dibrom-chinolin	Ber. 17, 187
La Coste	m-Dinitrani-lin	(1. 3)-Dinitro-chinolin	Ber. 15, 561
Skraup	p-Anisidin	p-Chinanisol (p-Methoxy-chinolin)	Ber. 18, R. 631
Skraup Vortmann	m-Phenylen-diamin	Phenanthrolin	Ber. 15, 895 2378, R.

Verfasser	aromatisches Amin	Chinolinderivat	Literatur
Skraup Vortmann	p-Phenylen-diamin	Pseudophenanthrolin	Ber. 16, 2519, R.
Skraup O. W. Fischer	α-m-Toluylendiamin	o-Methylphenanthrolin	Ber. 17, R. 492
Skraup	ana-Amidochinolin	Phenanthrolin	Ber. 17, R. 492
La Coste	Dimethyl-p-Phenylen-diamin	p-Dimethyl-amidochinolin	Ber. 16, 669
Gattermann Kaiser	o-Chlor-m-Toluidin	o-Chlor-ana-Toluchinolin	Ber. 18, 2603
Marckwald	p-Xylylen-p-Diamin	3-Amido-1. 4-Dimethyl-chinolin	Ber. 23, 1021
Gräbe	β-Anthramin	β-Anthrachinolin	Ber. 17, 170
Schlosser Skraup	o-resp.p-resp. m-Amidobenzoësäure	Chinolin-o-resp.p-resp.ana-Carbonsäure	Ber. 14, 2264. R.
Skraup Brunner	Amidoterephtalsäure	(1.4)-Chinolindicarbonsäure	Ber. 19, R. 443
Lellmann Alt	m-Amidobenzoësäure	Pseudochinolin-ana Carbonsäure	A. 237, 319
Lellmann Alt	p-Brom-m-Amidobenzoësäure	o-Bromchinolin-ana-Carbonsäure	A. 237, 313

Verfasser	aromatisches Amin	Chinolinderivat	Literatur
Lellmann Lange	m-Amido-benzolsulfon-säure	Chinolin-ana-Sulfonsäure	Ber. 20, 1446
Lellmann Lange	p-Brom m-Amidobenzol-sulfonsäure	o-Brom-chinolin-ana-Sulfonsäure	Ber. 20, 3086
Happ O. Fischer Willmack	p-Amido-benzolsulfon-säure	Chinolin-p-Sulfonsäure	Ber. 17, 192
Gentil Immerheiser	(2.8)Naphtyl-aminsulfon-säure	2-Naphto-chinolin-8-Sulfonsäure	Ber. 18, 201 „ 22, 404
Nölting Kohn Frühling	p-Xylidin-m Sulfonsäure	(1.4)-Dimethyl chinolin-2-Sulfonsäure	Ber. 19, 144 „ 21, 3156
Nölting Frühling	isomere-p-Xylidin-p-Sulfonsäure	1.4)-Dimethyl-chinolin-3 - Sulfonsäure	Ber. 21,3157
Weidel	α-p-Amido-phenyl-chinolin	α-3-Dichinoly-lin	Ber. 20, R. 328
Ostermayer Henrichsen O. W. Fischer	Diphenylin	o-p-Dichinoly-lin	Ber. 17, 2450 „ 18, R. 630
Lepetit	γ-m-Amido-phenyllutidin	γ-Lutidyl-chinolyl	Ber. 20, 2399
Comey	p-Diamido-dibenzyl	p-Aethandichi-nolyl (s-p-Di-chinolyläthan	Ber. 23, 1115
O. Fischer	Flavanilin (p-Amido-phenylγ-Me-thylchinolin)	Flavochinolin (γ-Methyl-3-Dichinolylin	Ber. 19, 1036
O. Fischer Fränkel	o-Amido-phenyl-methan	Diphenyl-o-Chinolyl-methan	A. 241, 364 Ber. 19, 749

Ebenfalls von sehr bedeutender Wichtigkeit und auch theoretisch der Skraup'schen Synthese sehr nahestehend ist die von Döbner und v. Miller anfgefundene Chinaldinsynthese. Diese kondensierten im Jahre 1881[1]) in der Absicht, die Graebe-Skraup'sche Chinolinsynthese zu verallgemeinern durch den Ersatz des Glycerins durch andere mehrwertige Alkohole, ein Gemisch aus Anilin, Glycol und Nitrobenzol mit konzentrierter Schwefelsäure. Sie erhielten hierbei eine Base, deren Geruch dem des Chinolins sehr ähnlich war, die auch nahezu den gleichen Siedepunkt wie Chinolin besass, die aber vom Chinolin verschieden zusammengesetzt war. Durch die Untersuchung ihres sehr charakteristischen Platinsalzes wurde diese neue Base als α-Methylchinolin (Chinaldin) erkannt. Der Bildungsprozess findet, rein empirisch betrachtet, in der Gleichung seinen Ausdruck:

$$C_6H_7N + 2C_2H_6O_2 + O = C_{10}H_9N + 5H_2O.$$

Das in der Gleichung auftretende Sauerstoffatom wird offenbar vom Nitrobenzol geliefert.

In der Fortsetzung ihrer Untersuchungen[2]) gelangten Döbner und v. Miller zu der Tatsache, dass das Chinaldin noch leichter entsteht, wenn an Stelle von Glycol Acetaldehyd angewandt wird und sich überhaupt immer bildet, wenn irgendwelche Aldehyd liefernde Substanzen wie Glycol, Acetal, α-Milchsäure mit Anilin kondensiert werden. Von Wichtigkeit ist, dass die Aldehyde in einer beliebigen bequem zu handhabenden Verbindungsform verwendet werden können, wie z. B. der

Formaldehyd HCHO als
Methylal $CH_2(OCH_3)_2$, der
Acetaldehyd $CH_3 \cdot CHO$ als
Paraldehyd $(CH_3 \cdot CHO)_3$.

---

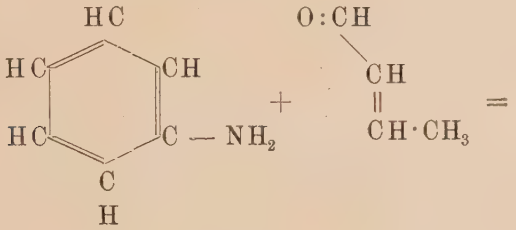
[1]) Ber. 14, 2812.
[2]) Ber. 16, 2465.

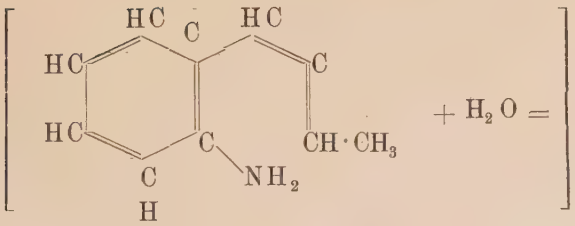
Der Verlauf der Reaktion kann ähnlich dem der Graebe-Skraup'schen Synthese angenommen werden. Es kondensieren sich zunächst die beiden Aldehydmoleküle in normaler Weise mit einander unter Bildung eines ungesättigten Aldehyds.

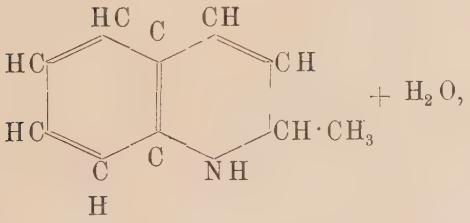
$$O{:}CH{\cdot}CH_3 + O{:}CH{\cdot}CH_3 = O{:}CH{\cdot}CH = CH{\cdot}CH_3 + H_2O$$

Acetaldehyd — Crotonaldehyd, β-Methylacrolëin.

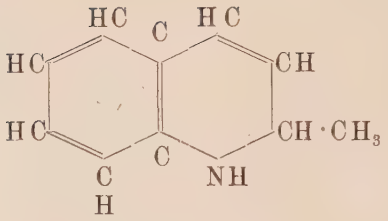
Dieser ungesättigte Aldehyd liefert dann mit dem Anilin zunächst ein α-Alkyldihydrochinolin:

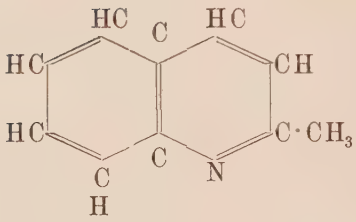






und dieses gibt unter Aboxydation zweier Wasserstoffatome das Chinaldin selbst:



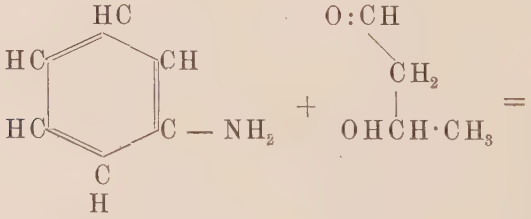


In der Tat liefert auch, wie Skraup[1]) nachgewiesen hat, Crotonaldehyd mit Anilin ebenfalls Chinaldin.

Eine andere, noch anschaulichere Auffassung[2]) des Reaktionsvorganges wird dadurch gegeben, wenn man annimmt, dass die beiden Aldehydmoleküle sich nur unter Aldolbildung addieren:

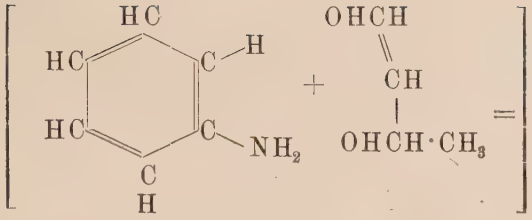
$$\underset{\text{Acetaldehyd}}{O:CH\cdot CH_3} + O:CH\cdot CH_3 = \underset{\text{Aldol.}}{O:CH\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot CH_3}$$

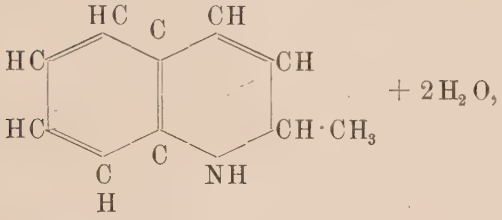
Dieses Aldol liefert dann in seiner Enolform unter zweifacher Wasserabspaltung Dihydrochinaldin:



[1]) Ber. 15, 897.

[2]) Ber. 16, 2465.





das dann wieder durch Oxydation in Chinaldin übergeht.

Noch eine dritte Erklärung des Reaktionsvorganges ist aufgestellt worden[1]). Nach dieser bildet zunächst der angewandte Aldehyd mit Anilin Alkylidenanilin:

$$C_6H_5NH_2 + O\cdot CH\cdot CH_3 = C_6H_5N = CH\cdot CH_3 + H_2O$$

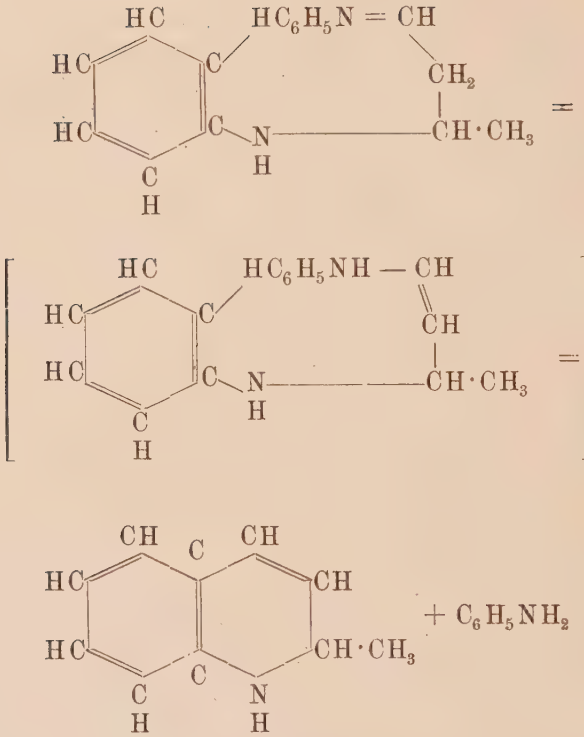
Von diesem addieren sich zwei Moleküle zu einer aldolartigen Verbindung:

$$C_6H_5 - N = CHCH_3 + HCH_2\cdot CH = N\cdot C_6H_5 =$$
$$C_6H_5\cdot NH - CH - CH_3$$
$$|$$
$$CH_2 - CH = NC_6H_5,$$

die dann unter Abspaltung eines Moleküls Anilin in Dihydrochinaldin übergeht:

---

[1]) Ber. 24, 1720. Ber. 25, 2864. Ber. 29, 59.



Dieses gibt durch Aboxydation zweier Wasserstoffatome das Chinaldin.

Nachdem Döbner und v. Miller noch die für die Umsetzung günstigsten Versuchsbedingungen, die wesentlich von den ursprünglich eingehaltenen abweichen, ermittelt haben, ist auch diese Synthese in der mannigfaltigsten Weise angewendet worden. So erhält man aus substituierten Anilinen die verschiedensten im Benzolkern substituierten Chinoline. Ebenso liefern alle Aldehyde, die die Gruppe

$$-CH_2-CHO$$

enthalten[1]) verschiedene im Pyridinkern alkylierte Chinoline. Nach dieser Seite hin wird das grosse Gebiet dieser Synthese

[1]) Ber. 18, 3360.

noch durch den Umstand erweitert, dass anstatt zweier Moleküle desselben Aldehyds auch Gemische zweier verschiedener Aldehyde, oder ein Gemisch eines Aldehyds und eines Ketons verwendbar sind, durch die dann weitere Di- und Trialkylchinoline erhalten werden[1]). Auch können an Stelle der Aniline Amidoderivate anderer aromatischer Kerne, wie z. B. Amidophenole, Amidophenylketone, Amidobenzoësäure u. s. w. benutzt werden, die dann weitere Derivate ergeben.

Was die Struktur der Chinaldine anbelangt, so gelten im allgemeinen auch für sie die Konstitutionsregeln der Chinoline. Im nachfolgenden eine orientierende Uebersicht der meisten bisher hergestellten Chinaldinderivate. —

Verfasser	aromatisches Amin	Aldehyd oder Aldehyd liefernde Substanz.	Condensations-Produkt	Literatur
Döbner und v. Miller	Anilin	Glycol, oder Acetal, oder Paraldehyd + H_2SO_4	Chinaldin	Ber. 14, 2814 2816 „ 15, 3075
Döbner und v. Miller	Anilin	Paraldehyd + HCl	Chinaldin, als Nebenprod.: Aethylanilin, Tetrahydrochinaldin, Tetramethylchinolin	Ber. 16, 2465
Wallach, Wüsten	Anilin	Milchsäure + H_2SO_4	Chinaldin	Ber. 16, 2007
Wallach, Wüsten	o-Amidophenol	Milchsäure	o-Oxychinaldin	Ber. 16, 2010
Döbner, v. Miller	o-Toluidin	Paraldehyd	o-Methylchinaldin	Ber. 16, 2469

[1]) Ber. 20, 1908 Miller. J. pr. (2) 33, 393 Beyer.

Verfasser	aromatisches Amin	Aldehyd oder Aldehyd liefernde Substanz	Condensations-Produkt	Literatur
Döbner, v. Miller	p-Toluidin	Paraldehyd	p-Methylchinaldin	Ber. 16, 2470
Döbner v. Miller	m-Toluidin	Paraldehyd	m-Methylchinaldin	Ber. 16, 2471
Berend	o-Xylidin	Paraldehyd	Dimethylchinaldin	Vorläufige Mitteilung Ber. 17, 653 „ 17, 1158
Panajotow	as-m-Xylidin	Paraldehyd	o-p-Dimethylchinaldin	Ber. 20, 32
Döbner, v. Miller	Pseudocumidin	Paraldehyd	(1.3.4)-Trimethylchinaldin	Ber. 17, 1710
Döbner, v. Miller	α-Naphtylamin	Paraldehyd	α-Naphtochinaldin	Ber. 17, 1711
Döbner, v. Miller	β-Naphtylamin	Paraldehyd	β-Naphtochinaldin	Ber. 17, 1711
Döbner, v. Miller	o-Amidophenol	Paraldehyd	Orthooxychinaldin	Ber. 17, 1705
Döbner, v. Miller	p-Amidophenol	Paraldehyd	Paraoxychinaldin	Ber. 17, 1708
Döbner, v. Miller	o-Anisidin	Paraldehyd	o-Methoxychinaldin	Ber. 17, 1707
Döbner, v. Miller	p-Amidobenzoësäure	Paraldehyd	Parachinaldincarbonsäure	Ber. 17, 939

Verfasser	aromatisches Amin	Aldehyd oder Aldehyd liefernde Substanz	Condensations-Produkt	Literatur
Döbner, v. Miller	m-Amidobenzoësäure	Paraldehyd	Metachinaldincarbonsäure	Ber. 17, 941
Döbner, v. Miller	o-Amidobenzoësäure	Paraldehyd	Orthochinaldincarbonsäure	Ber. 17, 943
v. Miller, Kinkelin	p-Amidozimmtsäure	Paraldehyd	Parachinaldin-Acrylsäure	Ber. 18, 3235
Geigy, Königs	o-Amidobenzophenon	Paraldehyd	o-Phenylchinaldylketon	Ber. 18, 2406
Döbner, Hinz	Benzidin	Paraldehyd	p-Dichinaldyl	A. 242, 326 Ber. 21 R. 15
Eckhardt	m-Amidozimmtsäure	Paraldehyd	Chinaldin-m-Acrylsäure	Ber. 22, 272
Bulach	p-Amidobenzylidenchinaldin	Paraldehyd	Aethylenchinolinchinaldin	Ber. 22, 289
Döbner, v. Miller, Kugler	Anilin	Propionaldehyd	β-Methyl-α-Aethylchinolin	Ber. 17, 1714
Harz	p-Toluidin	Propylaldehyd	α-Aethyl-β-Methyl-p-toluchinolin	Ber. 18, 3384
Harz	m-Toluidin	Propylaldehyd	α-Aethyl-β-methyl-m-toluchinolin	Ber. 18, 3397
Harz	o-Toluidin	Propylaldehyd	α-Aethyl-β-methyl-o-toluchinolin	Ber. 18, 3400

Verfasser	aromatisches Amin	Aldehyd oder Aldehyd liefernde Substanz	Condensations-Produkt	Literatur
Kahn	Anilin	n-Butyl-aldehyd	β-Aethyl-α-n-Propylchinolin	Ber. 17, 1718 „ 18, 3361
Spady	Anilin	Isovaler-aldehyd	β-Isopropyl-α-Isobutyl-chinolin	Ber. 17, 1718 „ 18, 3373
Spady	Anilin	Oenanthol	β-n-Amyl-α-n-Hexylchinolin	Ber. 17, 1719
Rohde	Anilin	Gemisch von: Acetaldehyd u. Propylaldehyd	Neben β-Methyl-α-Aethylchinolin und Chinaldin α-β-Dimethyl-chinolin	Ber. 20, 1911
v. Miller, Kinkelin	Anilin	Gemisch von: Propion-aldehyd und Methylal	β-Methyl-α-Aethylchinolin und β-Methyl-chinolin	Ber. 20, 1916
v. Miller	Anilin	Gemisch von: Acetaldehyd u. Isobutylaldeh.	α-Isopropyl-chinolin neben Chinaldin	Ber. 20, 1908
v. Miller, Kinkelin	Anilin	Gemisch von: Methylal und Isobutylaldeh.	Dimethyl-chinolin	Ber. 20, 1935
Döbner, v. Miller	Anilin	Zimmtaldehyd	α-Phenyl-chinolin	Ber. 16, 1664
v. Miller, Kinkelin	Anilin	m-Nitrozimmt-aldehyd	α-m-Nitro-phenylchinolin	Ber. 18, 1902
v. Miller, Kinkelin	p-Anisidin	m-Nitrozimmt-aldehyd	p=Methoxy-α-m-Nitro-phenylchinolin	Ber. 20, 1919

Verfasser	aromatisches Amin	Aldehyd oder Aldehyd liefernde Substanz	Condensations-Produkt	Literatur
v. Miller, Kinkelin	Anilin	α-Methyl-zimmtaldehyd	α-Phenyl-β-Methylchinolin	Ber. 19, 527
v. Miller, Kinkelin	Anilin	m-Nitro-α-Methylzimmt-aldehyd	m-Nitro-α-phenyl-β-methylchinolin	Ber. 19, 531

Ausserdem hat in neuerer Zeit Hermann Buhl[1]) nach der Döbner und v. Miller'schen Synthese drei isomere Nitrochinaldine dargestellt und einige ihrer Eigenschaften beschrieben.

Anschliessend an diese Arbeit habe ich die Einwirkung einiger Aldehyde auf diese Nitrochinaldine zum Gegenstande meiner Untersuchungen gemacht.

[1]) Inaug. Dissert. Freiburg i. B. 1897.

Experimenteller Teil.

I.

Einwirkung von Benzaldehyd auf ortho-Nitrochinaldin.

1.

Darstellung von ortho-Nitro- und ana-Nitro-Chinaldin durch Nitrieren von Chinaldin.

Bei der Darstellung des ortho-Nitrochinaldins wurde zunächst nach der von Hermann Buhl[1]) angegebenen Methode zur Gewinnung des ortho-Nitro- und ana-Nitrochinaldins durch „Nitrieren von Chinaldin" verfahren.

Zu diesem Zweck wurden 100 gr. des von Kahlbaum, Berlin, bezogenen reinen Chinaldins in der äquivalenten Menge (das sind 44 gr.) konzentrierter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 aufgelöst. Nach einigem Stehen beginnt die Lösung zu einer weissgelben Krystallmasse zu erstarren und ist nach mehrtägigem Stehen im Vakuum-Exsikkator zu trockenem Chinaldinnitrat geworden. Dieses wurde nun in kleinen Portionen zu einem Gemisch von 600 gr. englischer Schwefelsäure und 600 gr. rauchender Salpetersäure eingetragen, und zwar so, dass die Temperatur dabei nicht über 45° stieg. Die erkaltete Masse wurde nun portionsweise in dünnem Strahle in ein mit kleinen Eis-

[1]) Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1897. Siehe auch Döbner und v. Miller Ber. 17, 1699.

stückchen (auf 20 gr. Chinaldinnitrat ca. $1^1/_2$ kg. Eis) gefülltes, dickwandiges Becherglas gegossen.

Nachdem ungefähr $^2/_3$ der Gesamtsäure mit Natronlauge abgestumpft war, schied sich das ortho-Nitrochinaldin in dicken Flocken ab, das man nach ungefähr dreistündigem Stehen abfiltrierte.

Das Filtrat wurde sodann mit Alkali neutral gemacht, wobei ein weiterer Niederschlag teils in Flocken, teils in Oeltröpfchen erhalten wurde. Es war also bei dem Neutralisieren neben den allmählig erstarrenden Oeltröpfchen des ana-Nitrochinaldins noch ein wenig ortho-Nitrochinaldin ausgefallen. Als eine sehr gute Methode zur Trennung der beiden Isomeren bewährte sich die Destillation mit Wasserdampf. Während nämlich ortho-Nitrochinaldin mit Wasserdampf nicht übertreibbar ist, geht das ana-Nitrochinaldin leicht als Oel über. Durch Stehen an einem kühlen Ort erstarrte dieses zu einem schneeweissen Körper, der abfiltriert wurde und ohne umkrystallisiert zu werden, sofort den richtigen Schmelzpunkt — 82° —, zeigte. Das Filtrat wurde, da ana-Nitochinaldin etwas löslich in Wasser ist, salzsauer gemacht, auf dem Wasserbade eingeengt und nun wieder mit Soda neutralisiert. Es fiel ein ebenfalls weisser Niederschlag aus, der dieselben Eigenschaften, wie das mit Wasserdämpfen übergetriebene Nitroprodukt zeigte.

Aus der in dem Kolben bei der Wasserdampfdestillation zurückgebliebenen Flüssigkeit schied sich beim Erkalten hauptsächlich anorganisches Salz aus. Dieses wurde durch Verdünnen mit viel Wasser gelöst. Es blieben feine Nädelchen zurück, die nach dem Umkrystallisieren denselben Schmelzpunkt, — 137° —, zeigten, wie jenes Nitrochinaldin, das auf Zusatz von Alkali aus der noch sauren Flüssigkeit ausgefallen war, also identisch mit der ortho-Nitroverbindung ist.

„Döbner und v. Miller“ [1]) erzielten nach ihren Angaben aus 100 gr. salpetersaurem Chinaldin eine Ausbeute von 37 gr. ortho- und 56 gr. ana-Nitrochinaldin.

---

[1]) Ber. 22, 245.

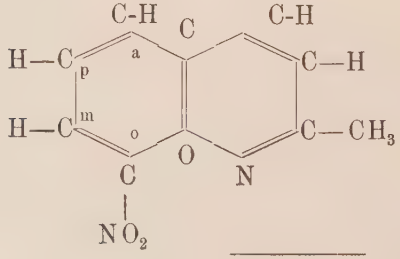
Die von mir erzielten Ausbeuten blieben jedoch weit hinter den von Döbner und v. Miller angegebenen zurück.

Auch die Firma Dr. Theodor Schuchardt in Görlitz, der ich die weitere Darstellung der beiden Nitrochinaldine übertrug, konnte keine besseren Resultate als ich erzielen.

Es wurden aus 100 gr. reinen Chinaldins nur 21 gr. ortho- und 22 gr. ana-Nitrochinaldin erhalten.

Obwohl von ganz reinem Chinaldin ausgegangen wurde, so verliefen die einzelnen Phasen der Operation viel weniger glatt, wie nach der in der Buhl'schen Dissertation angegebenen Beschreibung anzunehmen war. Fast immer traten Verharzungen ein, auf die nicht hingewiesen ist. Es wurden mehrere Portionen neben einander verarbeitet. Sie verliefen nach dieser Hinsicht ganz gleichmässig und gaben samt und sonders dieselben schlechten Resultate. Auch die Trennung des ortho- von dem ana-Derivat war keineswegs einfach. Bei der Neutralisation mit Alkali fiel neben dem ortho-Nitrochinaldin eine erhebliche Menge Harz aus, die ersteres ausserordentlich hartnäckig festhielt. Auch hatte ich Gelegenheit, zu konstatieren, dass das ortho-Nitrochinaldin zwar erheblich schwerer, wie die entsprechende ana-Verbindung, aber doch immerhin in merklichen Spuren mit Wasserdämpfen übergeht. Infolgedessen musste auch das ana-Nitrochinaldin erst durch wiederholte Umkrystallisation von den anhaftenden geringen Mengen ortho-Derivat befreit werden. Durch alle diese Schwierigkeiten wurde die Ausbeute natürlich stark beeinträchtigt.

Dem ortho-Nitrochinaldin kommt folgende Konstitutionsformel zu:



$= C_{10}H_8N_2O_2.$

2.

Darstellung von ortho-Nitrochinaldin durch Kondensation.

Hermann Buhl ist es, wie bereits weiter oben angeführt worden ist, gelungen, durch Anwendung der bewährten Döbner und v. Millerschen Chinaldinsynthese, drei isomere Nitrochinaldine zu erhalten. Nach den von ihm angeführten Vorschriften stellte auch sich mir weiterhin die Nitrochinaldine dar.

Es wurden je 50 gr. des von Kahlbaum-Berlin bezogenen reinen ortho-Nitroanilins in einem $^1/_2$ Literkolben mit 100 gr. roher Salzsäure versetzt, wobei sich das salzsaure o-Nitroanilin bildete. Dann wurde das Gemisch mit 75 gr. Paraldehyd beschickt und nunmehr der mit Rückflusskühler versehene Kolben auf dem Wasserbade ganz allmählich erwärmt. Den Eintritt der Reaktion erkennt man leicht an der stärkeren Erwärmung des Gemisches. Es ist hierbei angebracht, um einer grösseren Verharzung vorzubeugen, das Erhitzen von Zeit zu Zeit einzustellen. Zur vollständigen Umsetzung erwärmte man die Masse zum Schluss noch ungefähr zwei Stunden lang auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt in dünnem Strahle unter ständigem Umrühren in ein mit Eisstückchen beschicktes Becherglas gegossen und die Base mittelst starker Natronlauge ausgefällt. Die abgeschiedene schwarzbraune, von vielen harzigen Produkten durchsetzte Krystallmasse brachte man in einen 4 Literkolben, versetzte zur Oxydation des Harzes mit ca. 40 ccm. konzentrierter Salpetersäure und leitete nunmehr längere Zeit einen lebhaften Dampfstrom durch. Aus dem mit Natronlauge neutralisierten Filtrat schied sich dann eine hellbraune Masse ab, die in Alkohol gelöst, bei Gegenwart von Tierkohle längere Zeit gekocht und von dieser abfiltriert wurde. Nach Zusatz von Wasser zum heissen Alkohol bis zur beginnenden Trübung schied sich das ortho-Nitrochinaldin in weissen Nädelchen aus, die den Schmelzpunkt — 137° — zeigten. Auch hier war die Ausbeute eine äusserst

geringe, da trotz der grössten Vorsichtsmassregeln die Bildung von Schmieren nicht vermieden werden konnte.

3.

Kondensation von ortho-Nitrochinaldin mit Benzaldehyd zu Cinamenyl - ortho - Nitrochinolin (Benzyliden-ortho-Nitrochinaldin).

10 gr. ortho-Nitrochinaldin wurden mit reichlich 6 gr. Benzaldehyd bei Gegenwart von einem Körnchen Chlorzink in einem Kölbchen im Oelbade 4—5 Stunden lang auf 150° erhitzt. Es zeigte sich bald eine deutliche Wasserabspaltung. Das anfangs flüssige Reaktionsprodukt erstarrte beim Erkalten zu einer schwarzbraunen, festen Masse, die in verdünntem, heissem Alkohol gelöst und mit Tierkohle längere Zeit gekocht wurde.

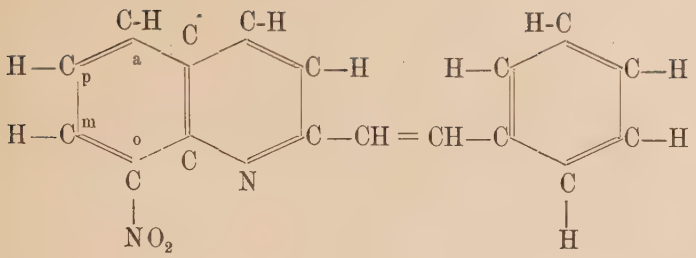
Nachdem heiss filtriert war, schied sich im Filtrat die Base in gelben Nadeln, die aber noch ziemlich unrein waren, aus. Der überschüssige Aldehyd und etwa noch vorhandenes unverändertes ortho-Nitrochinaldin blieben, wegen ihrer leichten Löslichkeit, in der Alkohollösung zurück. Die gelben Nadeln wurden nochmals mit verdünntem Alkohol aufgenommen und wiederum längere Zeit mit Tierkohle gekocht. Aus dem gelben Filtrat fiel dann die Base in schönen, hellgelben Nadeln aus, die filtriert und mit Wasser, etwas Alkohol und Aether gewaschen wurden.

Schmelzpunkt: Die Nadeln schmelzen undeutlich bei 142°.

Die auf diese Weise gewonnene Base stellt das Cinamenyl-ortho-Nitrochinolin dar, das sich noch folgender Gleichung gebildet hat:

$$C_{10}H_8N_2O_2 + C_7H_6O = C_{17}H_{12}N_2O_2 + H_2O.$$

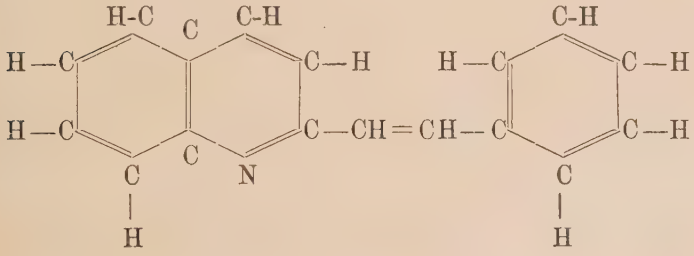
Es kommt ihr folgende Konstitutionsformel zu:



Auf Veranlassung des Herrn Geheimrat Ladenburg bezeichnet Gasda[1]) in seiner eben beendeten Arbeit das durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Chinaldin[2]) erhaltene Kondensationprodukt von der Zusamensetzung

$$C_{17}H_{13}N$$

und der Konstitutionsformel:



mit „α-Irazol."

Bei Einführung dieser neuen Bezeichnung würde dann obiger, durch Kondensation von ortho-Nitrochinaldin mit Benzaldehyd, erhaltenen Base der Name:

„ortko-Nitro-α-Irazol"

zukommen.

Die Base ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform Benzol und Aceton.

---

[1]) Noch nicht veröffentlicht.

[2]) Ber. XVI, 1086, 2606.

Analyse:

0,1475 gr. Substanz ergaben:
0,3981 gr. CO_2
0,0593 gr. H_2O

0,2132 gr. lieferten bei 756 mm. Barometerstand und 19° Cels. 19,3 ccm. N.

Berechnet für: $C_{17}H_{12}N_2O_2$ (Mol.-Gew. = 276,2.)	Gefundeu:
C % 73,86	73,61
H % 4,39	4,51
N % 10,17	10,36

Salze des Cinamenyl-ortho-Nitrochinolins.

(des ortho-Nitro-α-Irazols.)

Salzsaures Salz.

$C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$

(Mol.-Gew. = 312,66)

Die heisse alkoholische Lösung der reinen Base wurde mit verdünnter Salzsäure versetzt und das Ganze zur Lösung aufgekocht und filtriert. Im Filtrat schied sich dann beim Erkalten das salzsaure Salz in rotgelben, goldglänzenden Blättchen aus, die aus salzsaurem Wasser umkrystallisiert und mit etwas Alkohol und Aether ausgewaschen wurden.

Es beginnt bei ungefähr 140° sich zu zersetzen und ist bei 172° vollständig geschmolzen.

Das salzsaure Salz ist in Alkohol löslich, während es, wie die meisten salzsauren Salze, in Aether vollständig unlöslich ist. Es hat die charakteristische Eigenschaft, dass es an Wasser die Säure abgibt unter Rückbildung der Base.

Analyse:

0,1458 gr. Substanz ergaben:
0,3471 gr. CO_2
0,0562 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$	
C % = 65,25	64,93
H % = 4,20	4,32

Das Platindoppelsalz
$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$
(Mol.-Gew. = 961,92).

Beim Versetzen der salzsauren Lösung der reinen Base mit Platinchlorid fiel das Platindoppelsalz in mikroskopisch kleinen Nädelchen aus. Da kein geeignetes Lösungsmittel vorhanden war, so musste zur Analyse gefälltes, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschenes Salz benutzt werden, das sich auch als analysenrein erwies.

Es ist in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol.

Schmelzpunkt: Das Salz färbte sich bei 231° dunkler und war bei 290° noch nicht geschmolzen.

Analyse, Platinbestimmung:

0,1637 gr. Substanz lieferten:
0,0331 gr. Platin.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$	
Pt % = 20,25	20,22

Das Golddoppelsalz
$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)AuCl_3$.
(Mol.-Gew. = 616,21).

Die salzsaure Lösung der reinen Base wurde mit Goldchloridlösung versetzt, wodurch ein voluminöser, orangefarbener Niederschlag ausfiel. Derselbe wurde abgesaugt, und mit kaltem Wasser sorgfältig gewaschen. Das Salz

wurde aus salzsaurem Alkohol umkrystallisiert, wobei es sich in orangefarbenen, kleinen Nadeln abschied, die filtriert und mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen wurden. Das Golddoppelsalz ist in kaltem und heissem Wasser unlöslich, löslich in viel Alkohol, unlöslich in Aether. Es fängt bei 218° an, sich zu schwärzen und ist bei 233° geschmolzen.

Bei der Analyse ergaben:

0,1821 gr. Substanz
0,0586 gr. Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)AuCl_3$	
Au % = 32,00	32,18

Das Quecksilberdoppelsalz.
$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)\,{}^1/_2\,HgCl_2$.
(Mol.-Gew, = 448,26).

Dasselbe fiel beim Versetzen der salzsauren alkoholischen Lösung der Base mit Quecksilberchloridlösung in kleinen orangefarbenen Nadeln aus, die aus salzsaurem Alkohol umkrystallisiert und mit salzsaurem Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet wurden. Es ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser und in Aether, löslich in Alkohol.

Bei 205° beginnt es sich zu schwärzen und schmilzt unter Zersetzung bei 224°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1625 gr. Substanz lieferten:
0,2691 gr. CO_2
0,0452 gr. H_2O.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:
$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)\,{}^1/_2\,HgCl_2$	
C % = 45,51	45,17
H % = 2,93	3,12

Das Pikrat.

$(C_{17}H_{12}N_2O_2)(C_6H_2(NO_2)_3OH)$

(Mol.-Gew. = 505,35)

Zur alkoholischen Lösung der Base wurde eine alkoholische Lösung reiner Pikrinsäure (vom Schmelzpunkt 122°) zugefügt. — Sofort schied sich das pikrinsaure Salz als orangefarbene Masse ab, die abfiltriert und mit Wassèr, Alkohol und Aether ausgewaschen wurde.

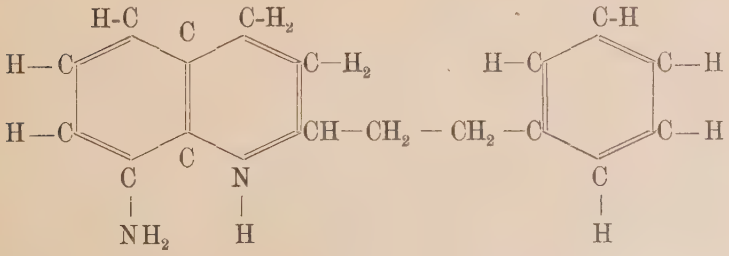
Sie wurde in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schied sich das Pikrat in kleinen orangefarbenen Nadeln wieder aus, die bei 202° schmolzen. Es ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Die Analyse ergab einen zu geringen Stickstoffgehalt. Scheinbar hatte das Salz sich bei dem Umkrystallisieren zersetzt.

4.

Versuch einer Reduktion des Cinamenyl-ortho-Nitrochinolins mit Natrium und Alkohol.

Bei dieser Base hoffte ich sowohl die Nitrogruppe in die Amidogruppe überführen, als auch durch Reduktion des Chinolinkerns und Aufhebung der doppelten Bindung weitere sechs Wasserstoffatome einführen zu können, sodass der Körper entsprechend folgender Formel reduziert worden wäre:



Nach der bewährten Ladenburgschen Reduktionsmethode wurden 5 gr. Base in völlig absolutem Alkohol gelöst und nach und nach durch einen Tropftrichter in einen geräumigen Kolben gegossen, in dem sich ca. 20 gr. Natrium, d. i. ungefähr das Vierfache der berechneten Menge, befanden. Die Lösung geriet bald in lebhaftes Sieden. Der Kolbeninhalt wurde nun noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, bis alles Natrium verschwunden war, und dann ungefähr die gleiche Menge Wasser zugegossen. Nach einigem Stehen krystallisierte ein Körper in schönen, hellgelben Nadeln aus, der eine auffallende Aehnlichkeit mit dem Ausgangsprodukte zeigte. Der Körper wurde abfiltriert und getrocknet. Die Schmelzpunktbestimmung ergab, dass er genau bei 142°, schmolz. Ich erhielt also auf diese Weise die Base unverändert, beinahe quantitativ, wieder zurück. Dieselben negativen Resultate lieferten auch die Reduktionsversuche mit den im weiteren Verlaufe der Arbeit beschriebenen Basen.

5.
Reduktion mit Schwefelammonium.

Hermann Buhl[1]) hatte das ortho-Nitrochinaldin in ortho-Amidochinaldin übergeführt, und zwar einmal durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure und das andere Mal mittelst Schwefelammonium in alkalischer Lösung. Aus verschiedenen Gründen gab er letzterer Methode den Vorzug. Ich versuchte deshalb auch analog diesem Verfahren, die Nitrogruppe meiner Base durch die Amidogruppe zu ersetzen. Zu diesem Zweck wurden 5 gr. der Base in Alkohol gelöst und die Lösung ungefähr mit dem doppelten Volumen konzentrierten Ammoniaks versehen. Hierauf leitete man ca. 1 Stunde lang Schwefelwasserstoffgas ein, während der in einem Erlenmeyerkolben befindliche Inhalt auf dem Wasserbade erwärmt wurde.

---

[1]) Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1897.

Nach Zugabe von Salzsäure, wobei Schwefel ausfiel, und Abdampfen des etwa noch vorhandenen Alkohols wurde im Filtrat die Base mit Natronlauge als eine hellgelbe, körnige Masse gefällt. Diese wurde filtriert und mehrmals aus verdünntem Alkohol bei Gegenwart von Tierkohle umkrystallisiert.

Die Base krystallisierte in gelben Nadeln, die bei 122° schmolzen. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Benzol, löslich in Aether.

6.

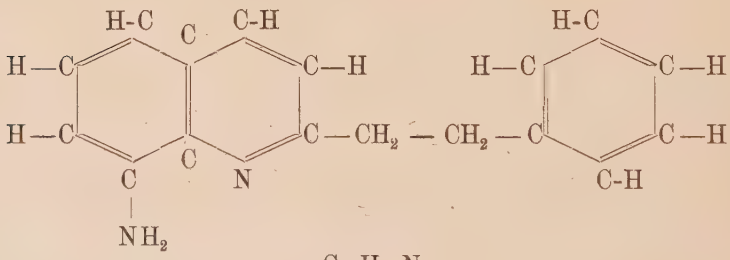
Reduktion mit Zinn und Salzsäure zu Benzyl-ortho-Amidochinaldin.

Da die Ausbeute des durch Reduktion mit Schwefelammonium erhaltenen Produktes äusserst gering war, so versuchte ich eine bessere Ausbeute mittelst der Reduktion von Zinn und Salzsäure zu erlangen.

5 gr. der Base wurden in einem Kolben mit dem doppelten Gewicht granulierten Zinns innig gemischt und nun nach und nach unter Erwärmen auf dem Wasserbade konzentrierte Salzsäure hinzugegeben. Es trat bald eine heftige Reaktion ein. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis sich alles Zinn gelöst hatte. Nach dem Erkalten wurde das Ganze mit Wasser verdünnt, dann mit so viel Natronlauge versetzt, bis sich in deren Ueberschuss das gebildete Zinnoxydhydrat und Zinnoxydulhydrat aufgelöst hatte und nun von dem Reduktionsprodukt abfiltriert. Um dieses von dem etwa unverändert gebliebenen Cinamenyl-ortho-Nitrochinolin zu trennen, löste ich in Alkohol, versetzte mit Salzsäure und kochte auf. Während nun im Filtrat beim Erkalten das salzsaure Salz der unverändert gebliebenen Base ausfallen musste, blieb das salzsaure Salz der reduzierten Base, wegen seiner grösseren Löslichkeit, in der Alkohollösung zurück. Nach dem Filtrieren und Abscheiden der Base mit Natronlauge wurde diese nochmals in Alkohol

gelöst und mit Tierkohle längere Zeit gekocht. Zu dem heissen, gelben Filtrat wurde dann Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzugegeben. Es fiel dann das Reduktionsprodukt in schönen gelben Nadeln aus, die denselben Schmelzpunkt, 122°, und dieselben Eigenschaften zeigten, wie die durch Reduktion mit Schwefelammonium erhaltene Base. Die Ausbeute war, wenn auch immerhin noch gering, so doch eine bedeutend bessere, als im vorhergehenden Falle.

Es lag die Wahrscheinlichkeit ob, dass durch diese Reduktion nicht allein die Ueberführung der Nitro- in die Amidogruppe bewirkt, sondern, dass auch die doppelte Bindung durch Einwirkung zweier weiterer Wasserstoffatome, gelöst worden war. Es müsste also in diesem Falle der reduzierten Base folgende Konstitution zukommen:



$$= C_{17}H_{16}N_2.$$

Die Analyse bestätigte diese Vermutung:

Analyse:

0,1095 gr. Substanz ergaben:
0,3288 gr. CO_2
0,0647 gr. H_2O.

Berechnet für: $C_{17}H_{16}N_2$ (Mol.-Gew. = 248,24)	Gefunden:
C % = 82,18	81,89
H % = 6,51	6,63

Das salzsaure Salz.

$C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2$

(Mol.-Gew. = 321,16).

Die alkoholische Lösung der reinen Base wurde mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt, aufgekocht und filtriert. (Beim Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit Salzsäure ging die gelbe Farbe in eine dunkelrote über). Aus dem auf geringes Volumen eingeengtem Filtrat schied sich nach einigem Stehen das salzsaure Salz in schönen, carminfarbenen Nadeln ab, die nochmals aus möglichst wenig salzsaurem Alkohol umkrystallisiert wurden. Das Salz zersetzt sich bei 199° und schmilzt undeutlich bei 211°. Es ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Mit Wasser zersetzt es sich unter Rückbildung der Base.

Analyse:

0,1357 gr. Substanz ergaben:
0,1357 gr. CO_2
0,0701 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2$	Gefunden:
C % = 63,52	63,73
H % = 5,66	5,79

Es war also bei Anwendung eines Ueberschusses an Salzsäure das salzsaure Salz durch Anlagerung zweier Moleküle an die Base entstanden.

Das Platindoppelsalz

$C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2)_2PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 978,92).

Beim Versetzen der alkoholischen salzsauren Lösung der reinen Base mit Platinchlorid fiel ein amorphes braunrotes Pulver aus. Versuche, dasselbe krystallisiert zu er-

halten, ergaben negative Resultate. Es wurde daher direkt analysiert. Das Salz ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether.

Schmelzpunkt: Es schwärzt sich allmählich und ist schon bei 220° verkohlt.

Analyse:

0,1821 gr. Substanz lieferten:
0,0359 gr. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2)_2PtCl_4$	
Pt % = 19,90	19,71

Das Quecksilberdoppelsalz

$(C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2)HgCl_2$.

(Mol.-Gew. = 592,36).

Die salzsaure, alkoholische Lösung der reinen Base wurde mit Quecksilberchloridlösung versetzt, wobei ein ziegelroter Niederschlag ausfiel, der unlöslich in Wasser und Aether, schwer löslich in salzsaurem Alkohol war. Mehrfache Versuche, das Salz aus salzsaurem Alkohol umzukrystallisieren, ergaben negative Resultate. Schmelzpunkt: Es zersetzt sich und verkohlt schliesslich.

Die Analyse ergab einen zu geringen Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff.

II.

Einwirkung von para-Toluylaldehyd auf ortho-Nitrochinaldin.

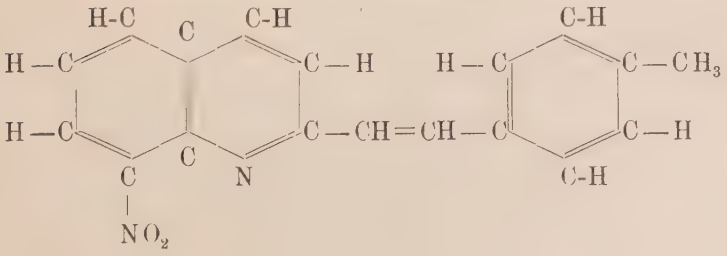
1.

Darstellung von para-Methyl-Cinamenyl-ortho-Nitrochinolin. (para-Methyl-Benzyliden-ortho-Nitrochinaldin) — (para-Methyl-ortho-Nitro-α-Irazol.)

10 gr. ortho-Nitrochinaldin wurden mit 6—7 gr. para-Toluylaldehyd vom Schmelzpunkt 204° und einem Körnchen Chlorzink in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen im Oelbad ca. 4 Stunden auf 160—170° erhitzt. Es war eine ziemlich bedeutende Wasserabspaltung wahrnehmbar. Das anfangs flüssige Reaktionsprodukt erstarrte bald zu einer dunkelroten Masse. Um den überschüssigen Aldehyd und etwa noch vorhandenes unverändertes ortho-Nitrochinaldin zu entfernen, konnte auch hier die Trennung mittelst Alkohol wegen der leichteren Löslichkeit dieser Substanzen vorgenommen werden. Es wurde die Reaktionsmasse in Alkohol gelöst und mit Tierkohle einige Zeit gekocht. Aus dem heissen Filtrat schied sich beim Erkalten die Base in kleinen rötlichen Nadeln ab. Diese wurden nochmals in verdünntem Alkohol gelöst und mit Tierkohle einige Zeit gekocht. Aus dem hellgelben Filtrat krystallisierte dann die Base in schönen, gelben Nadeln aus. Es genügte dieses einmalige Umkrystallisieren, um die Base völlig analysenrein zu erhalten. Die Reaktion ist nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$C_{10}H_8N_2O_2 + C_8H_8O = C_{18}H_{14}N_2O_2 + H_2O.$$

Der Base kommt also nachstehende Konstitutionsformel zu:



Die Base löst sich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Aceton, sie ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser.

Schmelzpunkt: 145°.

Die Analyse ergab:

0,1263 gr. Subtanz lieferten:
0,3457 gr. CO_2
0,0562 gr. H_2O

0,1386 gr. Substanz lieferten 12,2 ccm. Stickstoff bei 24° und 755 mm. Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{14}N_2O_2$	
(Mol.-Gew: = 290,22)	
C % = 74,43	74,65
H % = 4,84	4,99
N % = 9,68	9,79

Salze des para-Methyl-Cinamenyl-ortho-Nitrochinolins.

Salzsaures Salz.

$C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl + H_2O$
(Mol.-Gew: = 344,7)

Dasselbe wurde erhalten, indem die reine Base in Alkohol gelöst und mit verdünnter Salzsäure versetzt wurde. Die gelbe alkoholische Lösung wurde beim Versetzen mit Salzsäure schön rot gefärbt. Es wurde aufgekocht und filtriert. Im Filtrat schied sich dann beim Erkalten das salzsaure Salz in schönen, purpurroten Täfelchen ab, die filtriert und nochmals aus salzsaurem Alkohol umkrystallisiert wurden. Das Salz wurde über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator getrocknet. Es nimmt bei etwa 125° eine hellere Farbe an und schmilzt unter Zersetzung bei 179—180°. An Wasser gibt es die Säure ab unter Rückbildung der Base. Es ist löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Bei längerem Stehen an der Luft verwittert es.

0,1692 gr. der im Vakuumexsikkator getrockneten Substanz verloren durch Trocknen bei 105° 0,0085 gr. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl + H_2O$	
$H_2O\ \% = 5{,}23$	5,22

Die Analyse der im Vakuumexsikkator getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

0,1431 gr. Substanz lieferten:
0,3300 gr. CO_2
0,0651 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl + H_2O$	
$C\ \% = 62{,}66$	62,89
$H\ \% = 4{,}97$	5,10

Das Platindoppelsalz

$(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 989,96.)

Das Platindoppelsalz fällt als gelber, in kleinen Nädelchen krystallisierter Niederschlag aus, wenn man die salzsaure, alkoholische Lösung der Base mit Platinchloridlösung versetzt. Es wurde aus salzsaurem Wasser umkrystallisiert und in kurzen, goldgelben Nädelchen erhalten. Bei 243° beginnt es sich zu zersetzen und verkohlt allmählich. In kaltem, wie heissem Alkohol und in Aether ist das Salz vollständig unlöslich, schwer löslich in Wasser.

Die Analyse ergab:

0,1982 gr. Substanz lieferten:
0,0389 gr. Platin.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$	
$Pt\ \% = 19{,}68$	19,63

Das Goldoppelsalz

$(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)AuCl_3$

(Mol.-Gew. = 630,23)

Die reine Base wurde in Alkohol gelöst und salzsauer gemacht. Darauf wurde die salzsaure Lösung mit Goldchlorid versetzt, wodurch ein aus gelblichroten, kleinen Nadeln bestehender Niederschlag ausfiel. der abgesaugt und mit Alkohol und Aether gewaschen wurde. In Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform ist das Salz unlöslich. Da kein geeignetes Lösungsmittel vorhanden war, so wurde zur Darstellung analysenreines Material verwendet und dann das Golddoppelsalz direkt analysiert.

Schmelzpunkt: 221°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1917 gr. Substanz lieferten:
0,0598 gr. Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)AuCl_3$	
Au % = 31,29	31,20

Das Quecksilberdoppelsalz.

$(C_{18}H_{14}N_2O_2 . HCl)HgCl_2 .$

(Mol.-Gew. = 597,88.)

Es fällt beim Versetzen der heissen, salzsauren alkoholischen Lösung der Base mit Quecksilberchloridlösung als orangefarbener, voluminöser Niederschlag aus. Es krystallisiert aus salzsaurem Alkohol in kleinen, orangefarbenen Nadeln. In Alkohol ist es löslich, dagegen unlöslich in Wasser und Aether. Bei etwa 207° beginnt es, sich zu zersetzen und schmilzt bei 226°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,2011 gr. Substanz lieferten:
0,2657 gr. CO_2
0,0500 gr. H_2O.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:
$(C_{18}H_{14}N_2O_2 . HCl)HgCl_2$	
C % = 36,13	36,03
H % = 2,53	2,79

Das Pikrat

$(C_{18}H_{14}N_2O_2)(C_6H_2(NO_2)_3OH)$.

(Mol.-Gew. = 519,37).

Dasselbe wurde in kleinen, orangefarbenen Nadeln erhalten, die in Wasser schwer löslich, löslich in Alkohol, unlöslich in Aether waren.

Es schmilzt bei 208°. Das Pikrat erwies sich als sehr unbeständig. Eine Stickstoffbestimmung ergab einen zu geringen Stickstoffgehalt.

2.

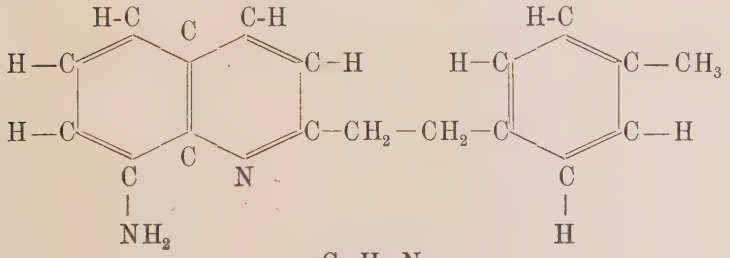
Reduktion mit Zinn und Salzsäure zu para-Methyl-Benzyl-ortho-Amidochinaldin.

Die Reduktion wurde analog derjenigen des Cinamenyl-ortho-Nitrochinolins zu Benzyl-ortho-Amidochinaldin vorgenommen, wobei die reduzierte Base in gelben Nadeln erhalten wurde.

Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton.

Schmelzpunkt: 161°.

Der Base kommt folgende Konstitutionsformel zu:



$= C_{18}H_{18}N_2$.

Die Analyse ergab:

0,1510 gr. Substanz lieferten:
0,4563 gr. CO_2
0,0955 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{18}N_2$	
(Mol.-Gew: = 262,26)	
C % = 82,36	82,42
H % = 6,93	7,09

Salzsaures Salz.

$(C_{18}H_{18}N_2(HCl)_2$
(Mol.-Gew. = 335,18).

Die heisse alkoholische Lösung der reinen Base, die gelb gefärbt war, wurde mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Es trat alsbald Rotfärbung ein. Aus der sehr konzentrierten Lösung schied sich dann das salzsaure Salz in schönen karminfarbenen Nadeln ab, die nochmals aus möglichst wenig salzsaurem Alkohol umkrystallisiert wurden. Es ist unslöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol; an Wasser gibt es die Säure ab unter Rückbildung der Base.

Es beginnt bei 215° sich zu zersetzen und schmilzt undeutlich bei 222°.

Analyse:

0,1064 gr. Substanz lieferten:
0,2523 gr. CO_2
0,0600 gr. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{18}N_2(HCl)_2$	
C % = 64,44	64,67
H % = 6,03	6,32

Das Platindoppelsalz.

$(C_{18}H_{18}N_2(HCl)_2)_2PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 1006,96).

Die alkoholische Lösung des reinen salzsauren Salzes wurde in der Hitze mit Platinchlorid versetzt. Nach einiger Zeit schied sich ein rotgelber, krystallinischer Niederschlag ab, der filtriert, mit Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet und direkt analysiert wurde. Das Platindoppelsalz ist in Wasser und Aether unlöslich, schwer löslich in Alkohol. Schmelzpunkt: Es schwärzt sich allmählich und verkohlt schliesslich.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen;

0,1309 gr. Substanz ergaben:

0,0255 gr. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{18}H_{18}N_2(HCl)_2)_2PtCl_4$	
Pt % = 19,35	19,44

III.

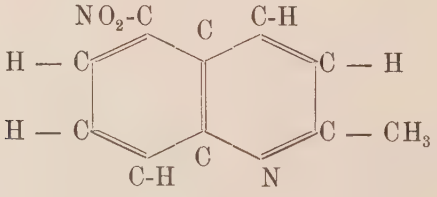
Einwirkung von Benzaldehyd auf ana-Nitrochinaldin.

1.

Darstellung von ana-Nitrochinaldin durch Kondensation.

Das ana-Nitrochinaldin wurde, wie bereits weiter vorn näher beschrieben worden ist, neben dem ortho-Nitrochinaldin bei der Nitrierung des Chinaldins erhalten.

Buhl erhielt es ferner durch Kondensation von m-Nitranilin[1]) mit Paraldehyd. Nach seinen Angaben wurden je 50 gr. des von Kahlbaum, Berlin bezogenen reinen meta-Nitranilins mit 10 gr. Pikrinsäure und 100 gr. roher Salzsäure in einem mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben auf dem Dampfbade gelinde angewärmt. Dann wurde tropfenweise 75 gr. Paraldehyd hinzugegeben, während man gleichzeitig während der Dauer der Reaktion den Dampf abstellte. Nach dem Erkalten wurde die Masse in ein mit Eisstückchen beschicktes Becherglas unter ständigem Umrühren gegossen. Das Ganze gab man dann in einen Rundkolben und leitete unter Zusatz von 60 ccm. roher Salpetersäure einen lebhaften Dampfstrom ein. Es wurde heiss filtriert und nach dem Erkalteu das ana-Nitrochinaldin unter guter Kühlung mit Alkali gefällt. Dasselbe fiel in schmutzig-grünen Flocken aus, die durch Wasserdampfdestillation weiss erhalten wurden und dieselben Eigenschaften und denselben Schmelzpunkt — 82° — zeigten, wie das durch Nitrierung des Chinaldins erhaltene Produkt. Dem ana-Nitrochinaldin kommt folgende Konstitutionsformel zu:



[1]) Siehe auch Seite 13 (theoret. Teil).

2.

Kondensation von ana-Nitrochinaldin mit Benzaldehyd zu Cinamenyl-ana-Nitrochinolin (ana-Nitro-α-Irazol.)

10 gr. ana-Nitrochinaldin wurden mit ca. 6—7 gr. Benzaldehyd in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen im Oelbade auf 150° 5 Stunden lang erhitzt. Es war bald eine deutliche Wasserabspaltung sichtbar. Die Reaktionsmasse erstarrte beim Erkalten zu einer gelbroten Masse. Diese wurde in verdünntem Alkohol gelöst und mit Tierkohle längere Zeit gekocht. Aus dem heissen Filtrat schied sich beim Erkalten die Base in hellgelben Nadeln ab, die aber noch ziemlich unrein waren. In der Alkohollösung blieb etwa noch vorhandenes ana-Nitrochinaldin und überschüssiges Benzaldehyd als gelöst zurück. Die hellgelben Nadeln wurden noch mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Bei vorsichtigem Auskrystallisieren konnte man die Base in 1—2 cm. langen, schön hellgelben Nadeln erhalten.

Schmelzpunkt: 127°.

Die Base ist löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Chloroform, Benzol, unlöslich in kaltem und heissem Wasser.

Analyse:

0,1433 gr. Substanz ergaben:
0,3872 gr. CO_2
0,0577 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{12}N_2O_2$	
(Mol.-Gew: = 276,2)	
C % = 73,86	73,69
H % = 4,39	4,51

Salze des Cinamenyl-ana-Nitrochinolins. (des ana-Nitro-α-Irazols.)

Salzsaures Salz.

$C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$

(Mol.-Gew. = 312,66).

Die reine Base wurde in Alkohol gelöst und verdünnte Salzsäure hinzugegeben. Das Ganze wurde zur Lösung aufgekocht und filtriert. Im Filtrat schied sich beim Erkalten das salzsaure Salz in schönen, goldgelben Nadeln ab. Diese wurden nochmals aus salzsaurem Alkohol umkrystallisiert, filtriert und mit Aether gewaschen.

Bei 204° fängt es an zusammenzusintern und schmilzt bei 213°. Es ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether.

Analyse:

0,1290 gr. Substanz ergaben:
0,3090 gr. CO_2
0,0499 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$	
C % = 65,25	65,33
H % = 4,20	4,34

Das Platindoppelsalz.

$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$

(Mol.-Gew: = 961,92).

Das salzsaure Salz wurde in salzsaurem Alkohol gelöst und Platinchloridlösung im Ueberschuss hinzugegeben. Es fiel beim Erkalten das Platindoppelsalz in kleinen, goldgelben Nadeln aus. Das Salz wurde aus salzsaurem Alkohol umkrystallisiert. Bei 199° fängt es an, sich zu zersetzen und verkohlt allmählich.

Es ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aether.

Analyse: Platinbestimmung:

0,2431 gr. Substanz lieferten:
0,0494 gr. Platin

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$	
Pt % = 20,25	20,32

Das Goldoppelsalz.
$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)AuCl_3$.
(Mol.-Gew. = 616,21)

Die salzsaure, alkoholische Lösung der reinen Base wurde mit Goldchloridlösung versetzt. Es fiel ein gelber krystallinischer Niederschlag aus. Die Krystalle waren goldgelbe Nädelchen. Diese wurden abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Aether sorgfältig ausgewaschen und nach dem Trocknen direkt analysiert. Das Golddoppelsalz ist in Alkohol löslich, unlöslich in Wasser und Aether. Bei 218° sintert es zusammen und ist bei 237° geschmolzen.

Analyse: Goldbestimmung.

0,2298 gr. Substanz lieferten:
0,0738 gr. Gold.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)AuCl_3$	
Au % = 32,00	32,12

Das Quecksilberdoppelsalz.
$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)^1/_2HgCl_2$.
(Mol.-Gew. = 448,26).

Dasselbe bildet sich auf Zusatz von heisser Quecksilberchloridlösung zu der heissen, alkoholischen, salzsauren Lösung der Base. Es fiel als voluminöser, gelber Niederschlag aus und wurde durch Umkrystallisieren aus verdünntem salzsaurem Alkohol in mikroskopisch kleinen, gelben Nadeln

erhalten. Diese sind in Alkohol löslich, unlöslich in Wasser und Aether. Das Salz beginnt ungefähr bei 232° sich zu schwärzen und schmilzt undeutlich bei 249—250°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,1924 gr. Substanz lieferten:
0,3210 gr. CO_2
0,0554 gr. H_2O.

Berechnet für die Formel:	Gefunden:
$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)\,{}^1/_2HgCl_2)$	
C % = 45,51	45,50
H % = 2,93	3,23

Das Pikrat.

$(C_{17}H_{12}N_2O_2)(C_6H_2(NO_2)_3OH)$

(Mol.-Gew. = 505,35)

Eine alkoholische Lösung reiner Pikrinsäure (vom Schmelzpunkt 122°) erzeugte in der alkoholischen Lösung der reinen Base einen gelben Niederschlag, der aus heissem Alkohol, worin er schwer löslich ist, zur Krystallisation gebracht wurde. Es schieden sich aus der Lösung kleine gelbe Nadeln ab, die in Wasser und Aether unlöslich waren.

Schmelzpunkt: 236°.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

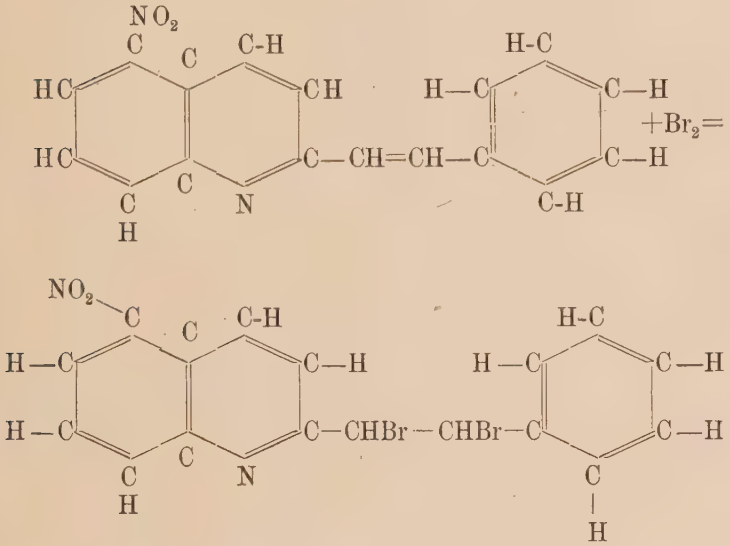
0,1544 gr. Substanz gaben 18,9 ccm. N bei 20° und 755,6 mm. Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{17}H_{12}N_2O_2)C_6H_2(NO_2)_3OH)$	
N % = 13,89	13,93

Einwirkung von Brom auf Cinamenyl-ana-Nitrochinolin.

Die Base musste als ungesättigte Verbindung Brom addieren, wobei durch Aufnahme von zwei Atomen Halogen die doppelte Bindung in eine einfache übergeführt wurde.

Diese Reaktion war beim Stilbazol[1]) und den meisten analog konstituierten Basen eingetreten, also war sie auch hier zu erwarten.



$$= C_{17}H_{12}N_2O_2Br_2.$$

Die reine Base wurde in viel Alkohol gelöst und darauf tropfenweise Brom im Ueberschuss hinzugegeben. Aus der rotgefärbten Lösung krystallisierte nach einigem Stehen das Dibromid in prachtvollen, weissen Nadeln aus, die abfiltriert und mit etwas Alkohol, zuletzt mit Aether tüchtig ausgewaschen wurden. Das Dibromid ist in Alkohol löslich, in Wasser und Aether unlöslich.

Schmelzpunkt: Es färbt sich allmählich gelb und schmilzt unter Zersetzung bei 164°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1770 gr. Substanz lieferten:
0,3038 gr. CO_2
0,0459 gr. H_2O

[1]) Ber. 21, 820.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{12}N_2O_2Br_2$	
(Mol.-Gew. = 436,12)	
C % = 46,78	46,81
H % = 2,78	2,91

3.

Reduktion mit Zinn und Salzsäure zu Benzyl-ana-Amidochinaldin.

Die Base wurde nach dem oben beschriebenen[1]) Verfahren erhalten. Zur Reinigung wurde sie in Alkohol gelöst und längere Zeit mit Tierkohle gekocht. Das Filtrat wurde in den Vakuumexsikkator gebracht, wo die Amidobase in schönen, gelben Nadeln auskrystallisierte, die nochmals aus möglichst wenig Alkohol umkrystallisiert wurden. Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform.

Schmelzpunkt: 185°.

Analyse:

0,1314 gr. Substanz lieferten:
0,3957 gr. CO_2
0,0796 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{16}N_2$	
(Mol.-Gew. = 248,24)	
C % = 82,18	82,13
H % = 6,51	6,79

Salzsaures Salz.

$C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2$

(Mol.-Gew. = 321,16)

Zu einer alkoholischen Lösung der Base wurde konzentrierte Salzsäure zugefügt; die Lösung färbte sich hierbei

---

[1]) Siehe Seite 43.

dunkelrot, ohne dass jedoch das salzsaure Salz ausgefallen wäre. Erst nach starkem Einengen fiel beim Erkalten das Salz in hellroten Nadeln aus, die nochmals aus möglichst wenig salzsaurem Alkohol umkrystallisiert wurden. Das salzsaure Salz ist in Alkohol und Wasser löslich, unlöslich in Aether.

Es beginnt bei 229° sich zu zersetzen und schmilzt bei 251°.

Analyse:

0,1203 gr. Substanz ergaben:
0,2790 gr. CO_2
0,0594 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2$	
C % = 63,52	63,25
H % = 5,66	5,54

Das Platindoppelsalz.

$C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2)_2PtCl_4$

(Mol.-Gew. = 978,92).

Zur Herstellung dieses Salzes wurde die Base in wenig salzsaurem Alkohol gelöst und die Lösung mit Platinchlorid versetzt.

Es entstand bald ein gelbbrauner Niederschlag des Platinsalzes, der aus mikroskopisch kleinen Nädelchen bestand. Um es analysenrein zu erhalten, wurde versucht, das Salz aus Alkohol oder Wasser umzukrystallisieren. Der Versuch scheiterte jedoch an der schweren Löslichkeit des Salzes, welches selbst in grösseren Mengen von Alkohol nicht in Lösung gebracht werden konnte.

Es wurde daher das Salz nur tüchtig mit Wasser, Alkohol und Aether ausgewaschen und dann analysiert.

Schmelzpunkt: Es schwärzt sich bei 262° und verkohlt schliesslich.

Analyse: Platinbestimmung:
0,1183 gr. Substanz lieferten:
0,0237 gr. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2)_2PtCl_4$	
Pt % = 19,90	20,03.

IV.

Einwirkung von para-Toluylaldehyd auf ana-Nitrochinaldin.

1.

Darstellung von para-Methyl-Ciamenyl-ana-Nitrochinolin.

(para-Methyl-Benzyliden-ana-Nitrochinaldin)·(para-Methyl-ana-Nitro-α-Irazol.

10 gr. ana-Nitrochinaldin wurden mit 6—7 gr. reinem para-Toluylaldehyd in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen im Oelbade ca. 6 Stunden auf 150° erhitzt. Am günstigsten war die Ausbeute, wenn diese Temperatur möglichst genau inne gehalten wurde. Die Wasserabspaltung war ziemlich bedeutend. Das Reaktionsprodukt, das eine gelbrote Masse darstellte, wurde nun in Alkohol gelöst und mit Tierkohle längere Zeit gekocht. Im Filtrat krystallisierte dann beim Erkalten die Base in gelbroten Krystallen aus. Etwa unverändert gebliebenes ana-Nitrochinaldin und der überschüssige Aldehyd blieben in der Alkohollösung zurück. Die Krystalle wurden noch mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Aus dem gelben Filtrat schied sich beim Erkalten die Base in schönen gelben Nadeln ab, die in kaltem und heissem Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Aceton waren.

Schmelzpunkt: 135°.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1179 gr. Substanz ergaben:
0,3210 gr. CO_2
0,0534 gr. H_2O.

0,1797 gr. Substanz lieferten bei 755 mm. Barometerstand und 24° 15,2 ccm. N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{14}N_2O_2$	
(Mol.-Gew. = 290,22)	
C % = 74,43	74,26
H % = 4,84	5,08
N % = 9,68	9,42

Salze des para-Methyl-Cinamenyl-ana-Nitrochinolins.

Salzsaures Salz.
$C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$.
(Mol.-Gew. = 326,68.)

Das Salz wurde erhalten, indem die in Alkohol gelöste Base in der Hitze mit Salzsäure versetzt wurde. Beim Erkalten der Lösung fiel das salzsaure Salz in langen, orangefarbenen Nadeln aus. Dieselben wurden abfiltriert, mit Aether gewaschen und nochmals aus salzsaurem Alkohol umkrystallisiert.

Das Salz ist in Wasser und Aether unlöslich, löslich in Alkohol.

Es sintert bei 216° zusammen und ist bei 225° geschmolzen.

Analyse:

0,0975 gr. Substanz lieferten:
0,2359 gr. CO_2
0,0403 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
($C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl$	
C % = 66,12	65,99
H % = 4,64	4,63.

Das Platindoppelsalz.
$(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$.
(Mol.-Gew. = 989,96).

Die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes wurde mit Platinchlorid versetzt. Sofort entstand ein orangefarbener, klein krystallinischer Niederschlag des Platinsalzes der abfiltriert und mit Wasser, Alkohol und Aether tüchtig ausgewaschen wurde. — Das Salz wurde nun, um es analysenrein zu erhalten, in viel heissem, schwach salzsaurem Wasser gelöst. Es fiel aus demselben in winzig kleinen, orangefarbenen Nädelchen. Es ist unlöslich in Aether, löslich in viel heissem Wasser und viel heissem Alkohol.

Schmelzpunkt: Es färbt sich allmählich dunkler und verkohlt schliesslich.

Analyse: Platinbestimmung:
0,2626 gr. Substanz ergaben:
0,0513 gr. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)_2 PtBl_4$	
Pt % = 19,68	19,54

Das Golddoppelsalz

konnte nicht erhalten werden. Beim Versetzen der heissen, salzsauren, alkoholischen Lösung der Base mit Goldchlorid, krystallisierten nach einigem Stehen schöne, orangefarbene Nadeln aus, die sich aber, wie die Analyse und Schmelzpunktbestimmung ergaben, als das salzsaure Salz erwiesen.

Das Quecksilberdoppelsalz.
$(C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)HgCl_2$
(Mol.-Gew: = 597,88.)

Merkurichlorid erzeugte in der alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes einen voluminösen, gelben Niederschlag, der aus salzsaurem Alkohol umkrystallisiert, in schönen,

gelbroten Nädelchen ausfiel. In Wasser und Aether ist das Salz unlöslich, in Alkohol dagegen löslich.

Schmelzpunkt: Bei 244° sintert es zusammen und schmilzt bei 256°.

Analyse:

0,1661 gr. Substanz lieferten:
0,2212 gr. CO_2
0,0384 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl)HgCl_2$	
C % = 36,13	36,32
H % = 2,53	2,59

Das Pikrat.

$(C_{18}H_{14}N_2O_2)(C_6H_2(NO_2)_3OH)$.
(Mol.-Gew. = 519,37.)

Die alkoholische Lösung der Base wurde mit Pikrinsäure im gleichen Lösungsmittel versetzt. Sofort schied sich ein tiefgelber Niederschlag ab, der in Wasser und Aether unlöslich, dagegen in Alkohol löslich ist, aus dem das Pikrat in kleinen, tiefgelben Nadeln auskrystallisiert.

Schmelzpunkt: Es schmilzt unter Zersetzung bei 255°.

Analyse: Stickstoffbestimmung:

0,2048 gr. Substanz lieferten bei 20° und 754 mm. Barometerstand 23,8 ccm. N.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{18}H_{14}N_2O_2)(C_6H_2(NO_2)_3OH)$	
N % = 13,52	13,19

Einwirkung von Brom auf para-Methyl-Cinamenyl-ana-Nitrochinolin.

Da die Base eine doppelte Bindung enthält, so muss auch sie analog dem Stilbazol zwei Atome Brom addieren, wobei die ungesättigte Verbindung in eine gesättigte übergeht.

Die Schwefelkohlenstofflösung der Base wurde mit der erforderlichen Menge Brom im gleichen Lösungsmittel versetzt, wobei Entfärbung eintrat. Die Wandungen des Gefässes bedeckten sich bald mit rotgelben Krystallen. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterblieb das Dibromid als schwach gelbrot gefärbter Körper. Es ist unlöslich in kaltem und heissem Wasser und in Aether, schwer löslich in Alkohol. Aus letzterem umkrystallisiert, wurde es in mikroskopisch kleinen, schneeweissen Nädelchen erhalten, die abfiltriert und mit Wasser, Alkohol und Aether tüchtig gewaschen wurden.

Schmelzpunkt: Es färbt sich bei 120° gelb, wird bei weiterem Erhitzen braun, dann schwarz und verkohlt schliesslich.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1510 gr. Substanz ergaben:
0,2647 gr. CO_2
0,0447 gr. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{14}N_2O_2Br_2$	
(Mol.-Gew. = 450,14)	
C % = 47,98	47,81
H % = 3,14	3,32

2.

Reduktion mit Zinn und Salzsäure zu para-Methyl-Benzyl-ana-Amidochinaldin.

Auch hier wurde die Reduktion analog dem oben beschriebenen Verfahren vorgenommen und so die reduzierte Base als kleine, gelbe Nadeln erhalten, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus möglichst wenig Alkohol analysenrein waren.

Die Base ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton.

Schmelzpunkt: 173°.

Analyse:

0,1755 gr. Substanz lieferten:
0,5285 gr. CO_2
0,1063 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{18}H_{18}N_2$ (Mol.-Gew. = 262,26)	Gefunden:
C % = 82,36	82,13
H % = 6,93	6,79

Salzsaures Salz.

$C_{18}H_{18}N_2(HCl)_2$

(Mol.-Gew. = 335,18).

Das Salz wurde erhalten, indem die in wenig Alkohol gelöste Base in der Hitze mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt wurde. Beim Erkalten der Lösung fiel das salzsaure Salz in schönen, tiefgelben Nadeln aus. Dieselben wurden abfiltriert, mit Aether gewaschen und nochmals aus möglichst wenig salzsaurem Alkohol umkrystallisiert.

Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, unlöslich ist es in Aether.

Schmelzpunkt: Es färbt sich allmählich rot, dann bei etwa 152° geht die Farbe in eine rotbraune über, bis es endlich bei 243° schmilzt.

Analyse:

0,1192 gr. Substanz ergaben:
0,2806 gr. CO_2
0,0609 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{18}H_{18}N_2(HCl)_2$	Gefunden:
C % = 64,44	64,20
H % = 6,03	5,73

Das Platindoppelsalz.

Dasselbe fiel bei Versetzen der salzsauren, alkoholischen Lösung der Base mit Platinchlorid als ein voluminöser, gelbbrauner Niederschlag aus, der trotz mehrfacher Versuche nicht analysenrein erhalten werden konnte. Eine Platinbestimmung ergab immer einen zu geringen Gehalt an Platin.

Von der Darstellung weiterer Salze musste wegen der äusserst geringen Ausbeute an Base Abstand genommen werden.

V.

Einwirkung von Benzaldehyd auf para-Nitrochinaldin.

1.

Darstellung von para-Nitrochinaldin.

Analog der von Hermann Buhl[1]) in seiner Arbeit angegebenen Methode zur Gewinnung des para-Nitrochinaldins stellte auch ich mir das para-Nitrochinaldin durch Kondensation dar.

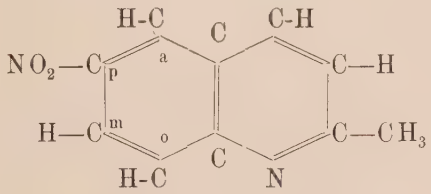
Es wurden zu diesem Zweck in einem geräumigen Kolben 100 gr. para-Nitranilin (von Kahlbaum, Berlin bezogen) mit 200 gr. konzentrierter Salzsäure und 150 gr. Paraldehyd nebst 24 gr. Pikrinsäure innig gemengt und dasselbe in dem mit Rückflusskühler versehenen Kolben nicht, wie Buhl angibt, auf dem Wasserbade angewärmt, sondern zur besseren Vermeidung der Bildung von Schmieren ca. 1 Tag lang stehen gelassen. Die Reaktion trat nach einiger Zeit von selbst ein. Der Paraldehyd geriet bald ins Sieden, und die Masse färbte sich dunkelrot. Es ist dabei darauf zu achten, dass die Temperatur nicht zu hoch steigt, was durch zeitweises Kühlen des Kolbens mit Wasser vermieden werden kann.

---

[1]) Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1897.

Nach beendeter Reaktion wurde in dünnem Strahle unter beständigem Umrühren in ein mit Eisstückchen beschicktes Becherglas gegossen. Das Ganze wurde dann in einen grossen Rundkolben gegeben, unter Zugabe von 60 ccm. rauchender Salpetersäure (zur Oxydation der Schmieren) einige Zeit ein lebhafter Dampfstrom durchgeleitet und heiss filtriert. Das kalte Filtrat wurde mit Natronlauge übersättigt, worauf das para-Nitrochinaldin sich in grauen Flocken abschied. Da es mit Wasserdämpfen flüchtig ist, so bot sich hierin die beste Reinigungsmethode. Es wurde durch Wasserdampfdestillation das para-Nitrochinaldin übergetrieben. Da es jedoch in kaltem Wasser, wenn auch sehr wenig, löslich ist, so wurde das Filtrat gleich sauer gemacht, auf dem Dampfbade eingeengt und durch Alkali das para-Nitrochinaldin nochmals ausgefällt. Es schied sich in grüngelben Flocken ab, die vergeblich versucht wurden, durch Umkrystallisieren aus Alkohol in krystallisiertem Zustande zu erhalten.

Das para-Nitrochinaldin schmilzt bei 160°. Es hat folgende Konstitutionsformel:



2.

Kondensation von para-Nitrochinaldin mit Benzaldehyd zu Cinamenyl-para-Nitrochinolin.

(para-Nitro-α-Irazol.)

5 gr. para-Nitrochinaldin wurden mit reichlich 3 gr. Benzaldehyd und einem Körnchen Chlorzink in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen im Oelbade 4—5 Stunden lang

auf 150° erhitzt. Das anfangs flüssige Reaktionsprodukt erstarrte bald zu einer braungelben Masse. Bei der weiteren Verarbeitung wurde wie bisher verfahren.

Es wurde mit viel Alkohol, da die Base äusserst schwer löslich war, aufgenommen, eine Zeit lang mit Tierkohle gekocht und filtriert. Im Filtrat schied sich beim Erkalten die Base in kleinen, hellgelben Nadeln ab, die noch mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert und dann mit Alkohol und Aether tüchtig gewaschen wurden.

Die Base ist in Wasser und Aether unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton. Sie schmilzt bei 192°.

Die Analyse ergab:

0,1340 gr. Substanz lieferten:
0,3620 gr. CO_2
0,0552 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{12}N_2O_2$	
(Mol.-Gew. = 276,2)	
C % = 73,86	73,68
H % = 4,39	4,62.

Salze des Cinamenyl-para-Nitrochinolins.

(des Benzyliden-para-Nitrochinaldins.)

Salzsaures Salz.

$C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$.

(Mol.-Gew. = 312,66.)

Die alkoholische Lösung der Base wurde in der Wärme mit verdünnter Salzsäure versetzt. Beim langsamen Erkalten fielen lange, feine, hellgelbe Nadeln aus, die aus salzsaurem Alkohol umkrystallisiert wurden. In Aether und Wasser ist das Salz unlöslich, in Alkohol löslich.

Es schmilzt bei 205°.

Analyse:

0,1403 gr. Substanz lieferten:
0,3344 gr. CO_2
0,0553 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl$	
C % = 65,25	65,00
H % = 4,20	4,42

Das Platindoppelsalz.
$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$
(Mol.-Gew. = 961,92).

Das Salz fällt gelb und krystallinisch aus, wenn man zur alkoholischen salzsauren Lösung der Base Platinchlorid hinzusetzt. Es wurde aus salzsaurem Alkohol umkrystallisiert. In Wasser und Aether ist es unlöslich, in Alkohol schwer löslich.

Schmelzpunkt: Es färbt sich allmählich dunkler und verkohlt schliesslich.

Analyse: Platinbestimmung:
0,1732 gr. Substanz ergaben:
0,0353 gr. Pt

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$	
Pt % = 20,25	20,38

Das Golddoppelsalz
$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)AuCl_3$
(Mol.-Gew: = 616,21)

Die salzsaure, alkoholische Lösung der Base wurde mit Goldchlorid versetzt, wodurch ein gelber, krystallinischer Niederschlag ausfiel, der abfiltriert und mit Wasser, Alkohol

und Aether gewaschen wurde. Das Salz ist in Wasser und Aether unlöslich, löslich in Alkohol. Es krystallisiert aus salzsaurem Alkohol in kleinen, hellgelben Nädelchen, die bei 218° schmolzen.

Analyse: Goldbestimmung:

0,1647 gr. Substanz lieferten:
0,0530 gr. Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)AuCl_3$	
Au % = 32,00	32,18.

Das Quecksilberdoppelsalz.
$(C_{17}H_{12}N_2O_2HCl)\,{}^1/_2HgCl_2$
(Mol.-Gew. = 448,26).

Das salzsaure Salz der Base wurde in Alkohol gelöst und die Lösung mit Quecksilberchlorid versetzt. Es fiel sofort ein voluminöser, gelber Niederschlag aus. — Das Quecksilberdoppelsalz ist unlöslich in Wasser und Aether, ausserordentlich schwer löslich in Alkohol. Es wurde in salzsaurem Alkohol gelöst, aus dem es in kleinen, tiefgelben Nadeln auskrystallisierte.

Schmelzpunkt: Es färbt sich allmählich dunkler, sintert bei 239° zusammen und schmilzt undeutlich bei 245°.

Analyse:

0,1600 gr. Substanz lieferten:
0,2667 gr. CO_2
0,0447 gr. H_2O

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{17}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl)\,{}^1/_2HgCl_2$	
C % = 45,51	45,46
H % = 2,93	3,13.

3.

Reduktion des Cinamenyl-para-Nitrochinolins mittelst Eisenfeile.

Hermann Buhl[1]) hat das para-Nitrochinaldin in para-Amidochinaldin mittelst Eisenfeile und Salzsäure übergeführt. Es lag daher die Vermutung nahe, dass auch meine Base, das Cinamenyl-para-Nitrochinolin, sich analog dieser Methode reduzieren lassen musste.

Ich verfuhr nach den von Buhl angegebenen Vorschriften. Es wurden in einer Porzellanschale 5 gr. der Base mit der zehnfachern Menge Eisenpulver innig vermischt, mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt und mit Salzsäure versetzt. Nach einiger Zeit trat starkes Erwärmen und Aufschäumen ein. Es wurde nun noch bis zur Beendigung der Reaktion auf dem Wasserbade erwärmt, dann die Säure mit Natriumkarbonat abgestumpft und vorsichtig zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde im Soxleth'schen Extraktionsapparat so lange mit absolutem Alkohol ausgezogen, bis der abfliessende Alkohol nicht mehr gefärbt war. Nach dem Abfiltrieren von etwa mitgerissenem Eisen und Einengen der Lösung auf dem Wasserbade fiel auf Zusatz von Wasser ein brauner, flockiger Niederschlag in so geringer Menge aus, dass von der weiteren Verarbeitung desselben Abstand genommen werden musste.

4.

Reduktion des Cinamenyl-para-Nitrochinolin mittelst Zinn und Salzsäure zu Benzyl-para-Amidochinaldin.

Ich zog deshalb die Reduktion mit Zinn und Salzsäure vor. Sie wurde ganz analog den bisher gemachten Reduktionen mit Zinn und Salzsäure angefertigt. Die reduzierte

[1]) Inaug.-Dissert. Freiburg i. B. 1897.

Base krystallisierte aus möglichst wenig Alkohol in hellgelben, schönen Nadeln. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Aceton.

Schmelzpunkt: 204°.

Analyse:

0,1411 gr. Snbstanz lieferten:
0,4236 gr. CO_2
0,0809 gr. H_2O

Berechnet für: $C_{17}H_{16}N_2$ (Mol.-Gew. = 248,24)	Gefunden:
C % = 82,18	81,87
H % = 6,51	6,43

Salzsaures Salz.

$C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2$
(Mol.-Gew. = 321,16)

Die in möglichst wenig heissem Alkohol gelöste Base wurde mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Aus der äusserst konzentrierten Lösung schied sich dann beim Erkalten das Salz in hellgelben, mikroskopisch kleinen Nadeln ab, die nochmals aus möglichst wenig salzsaurem Alkohol umkrystallisiert wurden.

Das Salz beginnt bei etwa 140° sich rot zu färben und schmilzt undeutlich bei 253°.

Beim Versetzen mit Wasser wird es zunächst rot und löst sich dann in der Hitze mit gelber Farbe. — Es ist löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Analyse:

0,1679 gr. Substanz ergaben:
0,3927 gr. CO_2
0,0816 gr. H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2$	
C % = 63,52	63,79
H % = 5,66	5,45

Das Platindoppelsalz.

$(C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2)_2PtCl_4)$

(Mol.-Gew. = 978,92).

Die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes wurde mit Platinchloridlösung versetzt. Das Platindoppelsalz fiel hierauf in hellgelben Nadeln aus, die aus salzsaurem Alkohol nochmals umkrystallisiert wurden. Das Salz ist schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und Wasser. Ein Schmelzpunkt konnte nicht festgestellt werden. Es färbt sich bei etwa 240° dunkler und ist bei 290° noch nicht geschmolzen.

Analyse: Platinbestimmung:
0,1241 gr. Substanz lieferten:
0,0245 gr. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2)_2PtCl_4$	
Pt % = 19,90	19,74

Das Quecksiberdoppelsalz.

$C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2HgCl_2$

(Mol.-Gew. = 592,36)

Zur Herstellung des Quecksilberdoppelsalzes wurde die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit Quecksilberchlorid versetzt. — Es entstand sofort ein gelber Niederschlag, der aus schwach salzsaurem Alkohol umkrystallisiert wurde. Das Salz wurde nun in schönen, goldgelben kleinen Nadeln erhalten, die in Alkohol schwer löslich, in Aether und Wasser unlöslich waren.

Auch dieses Quecksilberdoppelsalz zeigte keinen Schmelzpunkt; es begann schon bei 150° sich zu zersetzen.

Analyse:

0,1042 gr. Substanz lieferten:
0,1327 gr. CO_2
0,0269 gr. H_2O.

Berechnet für: $C_{17}H_{16}N_2(HCl)_2HgCl_2$	Gefunden:
C % = 34,44	34,73
H % = 3,07	2,89.

II. Teil.

Ueber das Para-Methyl-Hydrobenzazoïn.

Ausser vorliegender Arbeit versuchte ich noch auf Veranlassung des Herrn Geheimrat Ladenburg einige Derivate des p-Methyl-α-Stilbazols darzustellen, wobei ich vom bromwasserstoffsauren-p-Methyl-α-Stilbazol-Dibromid ausging.

1.

Darstellung des Bromwasserstoffsauren p-Methyl-α-Stilbazol-Dibromid.

Bei der Herstellung des p-Methyl-α-Stilbazols wurde anfänglich nach den von Wolfgang Dierig[1]) angegebenen Vorschriften verfahren.

Da aber die Ausbeute der auf diese Weise gewonnenen Base gering war, so wurde bei der wiederholten Darstellung derselben folgendermassen verfahren: Das aus 80 gr. α-Picolin und 96 gr. p-Toluylaldehyd erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit Wasser aufgenommen, aufgekocht, nach dem Erkalten filtriert und mit Wasser nachgewaschen. Dadurch ging das überschüssige α-Picolin in Lösung. Der Rückstand wurde in der Presse gepresst, wodurch das Produkt von dem überschüssigen Aldehyd befreit wurde. Die so schon ziemlich weiss erhaltene Base wurde noch einmal aus verdünntem Alkohol bei Gegenwart von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Beim Erkalten schied sich die Base in farblosen, kleinen Nadeln ab, die den angegebenen Schmelzpunkt von 82° zeigten. Die Ausbeute an auf diese Weise gewonnenen p-Methyl-α-Stilbazols war eine bedeutend bessere. Aus 80 gr.

[1]) Ber.: 35, 2774.

α-Picolin und 96 gr. p-Toluylaldehyd wurden 78 gr. reines p-Methyl-α-Stilbazol erhalten. —

Dierig erhielt analog wie Dehnel[1]) gelegentlich einer entsprechenden Arbeit, bei der Einwirkung von Brom auf p-Methyl-α-Stilbazol ein „Bromwasserstoffsaures Stilbendibromid". Es trat also ausser der zu erwartenden Addition von zwei Brom-Atomen noch eine solche von 1 Molekül Bromwasserstoff ein.

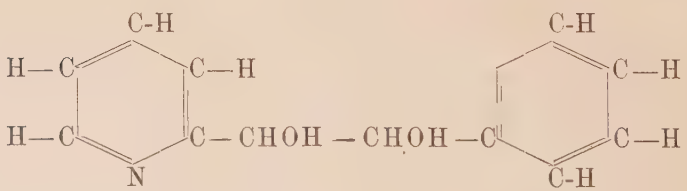
Nach Dierigs Methode wurde das Bromwasserstoffsaure Dibromid fast quantitativ in hellgelben, kurzen, dicken Nadeln erhalten, die den angeführten Schmelzpunkt von 171° hatten.

2.

Darstellung von para-Methyl-Hydrobenzazoïn.

(p-Toluyl-2-Pyridyl-Aethandiol.)

Ladenburg und Kröner[2]) hatten durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf α-Stilbazol-Dibromid einen Alkohol von folgender Zusammensetzung:

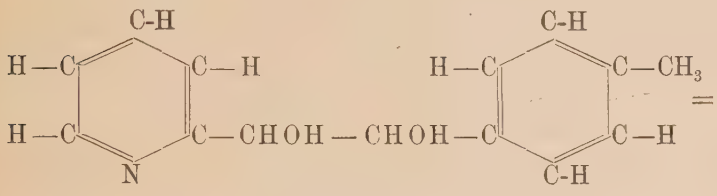


erhalten, den sie als „1-Phenyl-2-Pyridyl-Aethandiol" oder als „Hydrobenzazoïn" bezeichneten.

Ich musste also bei analogem Verlauf der Reaktion bei der Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf „Bromwasserstoffsaures p-Methyl-α-Stilbazol-Dibromid" einen Körper be-

[1]) Ber. 33,3496.
[2]) Ber. 36,119.

kommen, dem folgenden Konstitutsformel zu Grunde gelegt werden konnte:



$$= (C_{14}H_{15}NO_2).$$

Analog dem von Ladenburg und Kroener aus dem α-Stilbazol-Dibromid gewonnenen Körper, kann obiger Alkohol als „p-Toluyl-2-Pyridyl-Aethandiol“ bezeichnet werden.

Zur Darstellung desselben wurden 30 gr. des vorher erhaltenen bromwasserstoffsauren p-Methyl-α-Stilbazol-Dibromid mit der berechneten Menge feuchten Silberoxyds (reichlich 25 gr.) und etwa 400 ccm. Wasser in einem $1^1/_2$ l. Kolben reichlich 7 Stunden gekocht. Die wässrige Lösung war nach der Reaktion gelb gefärbt. Es wurde nun von dem dunklen Rückstande, der aus unverändertem Dibromid, aus Bromsilber, feuchtem Silberoxyd und aus p-Methyl-α-Stilbazol bestand, abfiltriert. Nach dem Filtrieren und Eindampfen auf dem Wasserbade blieb ein schwarzbraunes Öl zurück. Dieses wurde in Alkohol gelöst und zur Krystallisation in den Vakuumexsikkator gebracht. Erst nach mehreren Tagen konnte eine feste Masse erhalten werden, die mit wenig Wasser aufgenommen und bei Gegenwart von Tierkohle längere Zeit gekocht wurde. Nach mehrtägigem Stehen (ca. 14 Tage) krystallisierten aus der Lösung kleine, dicke Nadeln aus, die aber noch ziemlich unrein waren.

Es wurde daher nochmals aus heissem Wasser umkrystallisiert. Die Base ist in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser, sowie in Alkohol, Aether und Aceton leicht löslich.

Der Schmelzpunkt liegt bei 132°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1257 gr. Substanz lieferten:
0,3372 gr. CO_2
0,0748 gr. H_2O.

Berechnet für: $C_{14}H_{15}NO_2$ (Mol. Gew. = 229,19)	Gefunden:
C% = 73,30.	73,16.
H% = 6,61.	6,67.

Da die Ausbeute eine äusserst geringe war, so musste von der Darstellung von Salzen abgesehen werden.

3.

Versuch zur Darstellung des Diacetesters des p-Toluyl-2-Pyridyl-Aethandiols.

(Ester des p-Methyl-Hyerobenzazoïns.)

Der Diacetester müsste folgende Constitution haben:

$$C_5H_4N—CH\cdot OOCCH_3 —CH_3COO\cdot CH—C_6H_4CH_3$$
$$= C_{18}H_{19}NO_4.$$

Es wurden 10 gr. des bromwasserstoffsauren Dibromids mit der berechneten Menge (12 gr.) essigsaurem Silber in einem Kölbchen innig gemischt und ca. 6 Stunden in schwachem Sieden des Eisessigs gehalten. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, filtriert, das Filtrat mit kohlensaurem Natrium stark alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten desselben blieb ein schmieriger Rückstand, der selbst nach wochenlangem Stehen nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

4.

Versuch zur Darstellung von para-Methyl-Desoxybenzazoïn.

(p-Toluyl-2-Pyridyl-Aethenol.)

Konstitutionsformel:

$C_5H_4N—C(OH)=CH—C_6H_4\cdot CH_3 = C_{14}H_{13}NO.$

20 gr. des bromwasserstoffsauren Dibromids wurden mit der berechneten Menge (8 gr.) konzentrierter alkoholischer Kalilauge im Bombenofen zunächst auf 115—120° ca. 10 Stunden erhitzt. Da nach dem Erkalten noch keine Umsetzung zu bemerken war, so wurde eine höhere Temperatur gewählt. Nachdem auch hier der Erfolg ausgeblieben war, wurde die Temperatur bis auf 240° gesteigert. Der Röhreninhalt hatte sich, ausser einer dunkleren Färbung, fast gar nicht verändert. Er wurde mit Aether extrahiert. Nach dem Verdunsten desselben blieb ein schmieriger, grünlichschwarzer Rückstand, der mit verdünnter Salzsäure aufgekocht wurde bei Gegenwart von Tierkohle. Nach dem Einengen der filtrierten, dunkel gefärbten Lösung konnte auch nach mehreren wochenlangem Stehen im Vakuumexsikkator keine Krystallisation erreicht werden.

Lebenslauf.

Ich, Wilhelm, Albert Schmidt, evangelischer Konfession, Sohn des Rentners, damaligen Hotelbesitzers Wilhelm Schmidt und seiner Gattin Laura, geb. Goethe, wurde geboren am 24. Dezember 1877 zu Haynau in Schlesien.

Den ersten Unterricht erhielt ich auf der Volksschule und auf der Mittelschule meiner Vaterstadt. Hierauf absolvierte ich die Wilhelms-Realschule zu Liegnitz und trat dann in die Obersekunda der Oberrealschule zu Breslau ein, welche Anstalt ich Ostern 1899 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Vom 1. April 1899 bis 1. April 1900 genügte ich meiner Militärpflicht als Einjährig-Freiwilliger beim Grenadier-Regiment König Friedrich III. (2. Schles.) Nr. 11 zu Breslau, während welcher Zeit ich auch bei der philosophischen Fakultät der Universität inscribiert war. (Die beiden achtwöchentlichen Übungen leistete ich mit Erfolg in den Jahren 1901 und 1903 bei den Infanterie-Regimentern Nr. 155 zu Ostrowo und Nr. 154 zu Jauer ab). Nach meiner Dienstzeit widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere dem der Chemie. Im Sommersemester 1900 studierte ich an der Universität Breslau und bezog dann bis zum Ende des Wintersemesters 1902/03 die Universität Leipzig. Das Verbandsexamen legte ich daselbst am 6. Februar 1903 ab. Seit Sommersemester 1903 gehöre ich wieder der Universität Breslau an. Das Examen rigorosum bestand ich am 18. Januar 1905.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Institute folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Baumgartner, Ebbinghaus, Frech, Herz, Hintze, Ladenburg, O. E. Meyer, Neumann, Ostwald, Rassow, Schäfer, Scholtz, Weddige, Wiener, Wislicenus †.

Allen diesen Herren gestatte ich mir meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Thesen.

1. Die Farbbasen, die den Triphenylmethanfarbstoffen zu Grunde liegen, sind nicht, wie Hantzsch annimmt, Ammoniumhydroxyde, sondern, nach Homolka, Iminbasen.
2. Die Annahme von Hydraten in Lösungen ist für viele Fälle sehr wahrscheinlich.
3. Die Zugehörigkeit der Krystalle des Zink zur rhomboëdrischen Abteilung des hexagonalen Systems ist mit Sicherheit noch nicht festgestellt.